石油化工设计手册

第三卷 化工单元过程（下）

王子宗 主编



SHIYOU HUAGONG SHEJI SHOUCE



化学工业出版社

《石油化工设计手册》（修订版）编委会

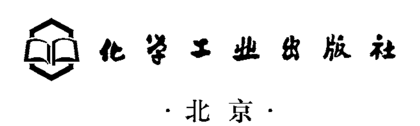
石油化工设计手册（修订版）

第三卷

化工单元过程

（下）

王子宗　主编



·北京·

《石油化工设计手册》（修订版）共分四卷出版。第三卷“化工单元过程”分上下两册，上册内容有流体输送机械，非均相分离，搅拌与混合，制冷与深度冷冻，换热器，蒸发，工业结晶过程与设备设计，蒸馏；下册内容有气体吸收与解吸，液液萃取，吸附与变压吸附，气液传质设备，膜分离，干燥，化学反应器，并列举相应的实际应用实例。以指导设计人员在相应的化工单元过程设计中正确选取运用。

适合从事石油化工、食品、轻工等行业技术人员阅读参考。

图书在版编目（CIP）数据

石油化工设计手册. 第三卷. 化工单元过程 . 下/王子宗主编. —修订本 .—北京：化学工业出版社，2015. 6
ISBN 978-7-122-23167-3

Ⅰ.①石…　Ⅱ.①王…　Ⅲ.①石油化工-化工过程-技术手册　Ⅳ.①TE65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 039114 号

责任编辑：王湘民　谢丰毅　　　文字编辑：刘志茹　陈　雨　王湘民
责任校对：吴　静　　　装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）
印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装　　订：三河市胜利装订厂
787mm×1092mm　1/16　印张 70　字数 1805 千字　　2015 年 10 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：298.00 元

京化广临字 2015—23 号

《石油化工设计手册》（修订版）编写人员

主　　编　王子宗　中国石油化工集团公司副总工程师、教授级高级工程师
全国勘察设计注册工程师化工专业管理委员会委员
注册化工工程师、注册咨询工程师

副 主 编　肖雪军　中石化炼化工程（集团）股份有限公司副总工程师兼技术部主任、教授级高级工程师
全国注册化工工程师执业资格考试专家组副组长
注册化工工程师

袁天聪　中国石化工程建设有限公司高级工程师
注册化工工程师

第三卷（下）编写人员

第一章　潘国昌　涂晋林　吴志泉　雷志刚　代成娜
第二章　费维扬
第三章　陈　健　龚肇元　王宝林　郜豫川　李克兵　张剑锋
第四章　郭庆丰　潘国昌　姚克俭　孙希瑾
第五章　王学松
第六章　王喜忠　王宝和
第七章　吕德伟　戎顺熙　胡　鸣　袁向前　王　凯　陈丰秋　王樟茂
陈纪忠　朱学栋　陈允华　李瑞江

前　言

《石油化工设计手册》第一版出版以来深受读者欢迎，对提高石化工程设计水平，产生了积极的影响。十年来，石化工程建设在装置大型化和清洁化上有了长足的进步，工程装备技术水平有了重要的进展，设计手段、方法和理念也得到了提高和提升。为适应这些变化，我们组织有关专家学者对手册进行了修编工作。

设计质量是衡量石油化工装置建设质量的一个重要因素。好的设计工具书、手册可以指导和规范设计工作，对推动石油化工技术进步和提高设计质量水平具有重要意义。

手册第一版出版后，我们收到一些读者的意见，他们坦诚地指出了书中的个别错误，也期待着在再版时能够得到修正，并进一步提高图书的内容质量。正是读者的热爱，激励着我们认真地进行再版的修编工作。

修订版的修订原则是：保持特点、充实风容，尊重原著、继承风格，在实用性、可靠性、权威性、先进性方面再下功夫，反映时代特点和要求；内容要简明扼要，一目了然，突出手册特点，提高手册的水平。手册的定位则以石油化工工艺设计人员所需的设计方法和设计资料为主要内容。

手册仍分四卷：第一卷——石油化工基础数据；第二卷——标准规范；第三卷——化工单元过程；第四卷——工艺和系统设计。

感谢参与本手册第一版编写工作的各位专家，他们有着一丝不苟、认真负责和谦虚谨慎、艰辛耕耘的精神，本次修订是在他们已获得成功的成果之上，进行再次开发。

本次手册的修订出版，得到了中国石化工程建设有限公司的全力支持。中国石化工程建设有限公司是世界知名的工程公司，近年来承担了大量的石化工厂、炼油厂、煤化工工厂的工程设计，有一大批国内知名的设计专家。参加修订工作的编者很多来自中国石化工程建设有限公司，他们经验丰富，手册内容也基本反映了编者的实践经验和与国际接轨的做法。此外，清华大学、天津大学、中国石油大学、北京化工大学、浙江大学、上海理工大学、大连理工大学、北京工商大学、河北工业大学、上海化工研究院、大连化学物理研究所、四川天一科技股份有限公司的相关专家教授在修订工作中也付出了辛勤劳动，在此一表表示感谢。

衷心希望这套手册能够成为工程设计人员实用的工具书，对提高石化工业的设计水平有所裨益。

由于编写经验不足，书中疏漏和不妥之处，敬请专家和读者不吝指正。

王子宗
2015 年 4 月

第一版序

《石油化工设计手册》就要正式出版了。《手册》全面收集了石油化工设计工作中所需要的具体技术资料、图表、数据、计算公式和方法，详细介绍了工程设计的步骤和工程设计中应该考虑的问题，列有大量参考文献名录，注出图表、数据、公式等的出处，读者希望对有关问题深入了解时，可以很方便的去查阅相关的文献资料。手册选用的材料准确，有科学根据，图表、数据、公式等均经过严格的核实，手册收集的资料一般都经过实践检验，对那些正在科研阶段或虽已经过鉴定，但未工业化的科研成果和资料均未编入，有些方向性的新技术编入时，也都注明其成熟程度。手册充分体现了实用性、可靠性、权威性、先进性相结合，尤其突出实用性，是一套非常适合从事石油化工和化工设计、施工、生产、科研工作的广大技术人员查阅使用的工具书，也可作为大中专院校的师生查阅使用。

为编纂这套《手册》，国内100多位有很高学术理论水平和丰富经验的专家学者做出了极大努力，他们克服各种困难，查阅大量资料，伏案整理写作，反复修改文稿，经过五个寒冬酷署春去秋来，终成这套《手册》。可以说《手册》是他们五年心血的结晶，《手册》是他们学识和智慧的硕果。当你阅读《手册》时请一定记住他们的名字，这是对他们最好的感谢。在《手册》出版之际，我也要向为《手册》提供资料和其他方便条件的单位和同志们表示衷心的感谢。

我相信，这套《手册》一定会成为石油化工、化工行业广大工程技术人员十分喜爱的工具书。

中国工程院院士

2001年8月

第 1 版前言

石油化学工业是能源和原材料工业的重要组成部分，在国民经济中具有举足轻重的地位和作用。2000 年我国原油加工能力 2.737 亿吨/年，加工原油 2.106 亿吨，居世界第三位；乙烯生产能力 446.32 万吨/年，产量 470.00 万吨，列世界第七位。我国的石化工业已形成完整的工业体系，具有比较雄厚的实力。在石化工业发展的过程中，石化战线的设计工作者进行了大量的设计实践，积累了丰富的经验，提高了设计技术水平，亟需进行归纳整理，使其系统化、逻辑化、规范化，提供给广大设计工作者及有关工程技术人员应用。为此，化学工业出版社组织有关专家编写了《石油化工设计手册》。

这套手册已列为“十五”国家重点图书。手册共分四卷，约 900 余万字。自 1997 年开始组织，先后有 100 余人参加编写，这些作者都是具有扎实的理论功底和丰富实践经验的专家、教授。他们在编写工作的前期，仔细研究了国内外石油化工设计工作的现状，明确了指导思想，制定了编写大纲，此后多次征求有关方面的意见，并反复进行补充修改。在编写过程中，始终坚持理论联系实际、实事求是、突出实用等原则，对标准、规范、图表、公式和数据资料进行精心筛选，慎重取材。形成文稿后，又对稿件进行多次审查，重点章节经反复讨论、推敲，最后交执笔专家修定。各位专家一丝不苟、认真负责和谦虚谨慎、艰辛耕耘的精神令人钦佩。相信这套手册的出版不仅为石化广大工程技术人员提供一套重要的工具书，而且会对我国石化工业的发展有所裨益。

由于在国内第一次出版石油化工专业的设计手册，经验不足，书中疏漏和不妥之处，敬请专家和读者不吝指正。

袁晴棠　张旭之

2001 年 10 月

下 册 目 录

第 1 章　气体吸收与解吸

1.1　概述 …… 1
1.1.1　吸收(解吸)过程的基本概念 …… 1
1.1.1.1　吸收与解吸 …… 1
1.1.1.2　单组分与多组分吸收 …… 1
1.1.1.3　物理吸收与化学吸收 …… 1
1.1.1.4　等温吸收与非等温吸收 …… 1
1.1.2　吸收(解吸)设备与流程 …… 1
1.1.2.1　吸收过程适宜条件 …… 1
1.1.2.2　吸收设备 …… 1
1.1.2.3　吸收流程 …… 2
1.1.3　吸收(解吸)过程在石油化工中的应用 …… 4
1.1.4　吸收过程的技术经济评价 …… 4
1.1.4.1　吸收过程的技术指标 …… 4
1.1.4.2　吸收过程的主要经济指标 …… 5
1.1.4.3　吸收过程的评价 …… 5
1.2　吸收过程气液平衡 …… 5
1.2.1　气液相平衡概念 …… 5
1.2.2　气液相平衡关系式 …… 6
1.2.2.1　亨利定律 …… 6
1.2.2.2　热力学平衡关系式 …… 6
1.2.3　平衡数据的来源 …… 7
1.2.4　由热力学关系求平衡系数 …… 7
1.2.5　温度与压力对平衡系数的影响 …… 9
1.2.6　气体在电解质或非电解质水溶液中的溶解度 …… 10
1.2.6.1　气体在电解质水溶液中的溶解度 …… 10
1.2.6.2　气体在非电解质水溶液中的溶解度 …… 12
1.2.7　化学吸收的相平衡 …… 12
1.2.8　若干体系的气液平衡数据 …… 15
1.2.9　预测型分子热力学预测溶解度 …… 29
1.2.9.1　状态方程法 …… 29
1.2.9.2　活度系数法 …… 35
1.3　连续接触设备(填料塔)设计计算 …… 38
1.3.1　设计步骤 …… 38
1.3.1.1　溶剂选择 …… 38
1.3.1.2　操作条件的确定 …… 38
1.3.1.3　溶剂用量(液气比)的确定 …… 38
1.3.1.4　设备选择 …… 40
1.3.1.5　塔径的确定 …… 40
1.3.1.6　塔高的计算 …… 41
1.3.2　单相与相际传质速度方程 …… 41
1.3.3　传质单元数与传质单元高度 …… 44
1.3.3.1　定义 …… 44
1.3.3.2　传质单元数的计算 …… 46
1.3.4　传质系数和有效传质表面的通用关联式 …… 51
1.3.4.1　Billet 模型 …… 51
1.3.4.2　SRP-Ⅱ模型 …… 56
1.3.4.3　修正的恩田(Onda)模型 …… 59
1.3.5　传质系数与传质单元高度的数据 …… 61
1.3.6　填料塔的当量高度($HETP$) …… 68
1.4　阶段接触设备(板式塔)的设计计算 …… 70
1.4.1　平衡级(理论级)方法 …… 70
1.4.2　图解法求平衡级数 …… 70
1.4.3　解析法求平衡级数 …… 71
1.4.3.1　贫气吸收或解吸 …… 71
1.4.3.2　富气吸收 …… 74
1.4.4　多组分吸收(解吸)严格算法 …… 76
1.4.4.1　基本方程组 …… 76
1.4.4.2　独立变量数及其指定 …… 77
1.4.5　级(板)效率 …… 77
1.4.6　利用 MS Excel 软件处理板式塔流体力学和塔板效率数据 …… 81
1.4.6.1　流体力学数据计算 …… 81
1.4.6.2　塔板效率数据 …… 83
1.4.7　气液固三相流体力学和塔板效率 …… 84
1.4.7.1　气液固三相流体力学 …… 84
1.4.7.2　气液固三相塔板效率 …… 86
1.5　非等温吸收 …… 87

1.5.1　吸收过程的热效应 …………………… 87
1.5.2　非等温吸收近似算法 ………………… 88
1.5.3　严格算法 ……………………………… 88
1.6　化学吸收 ……………………………………… 92
1.6.1　概述 …………………………………… 92
1.6.2　化学吸收分类 ……………………… 93
1.6.3　增强因子 ……………………………… 94
1.6.4　化学吸收速率 ……………………… 94
1.6.4.1　一级和拟一级不可逆反应 ……… 95
1.6.4.2　瞬间不可逆反应 ………………… 97
1.6.4.3　化学吸收的传质模型与增强因子 …………………………………… 99
1.6.5　化学吸收过程模拟与解 ………… 101
1.6.6　化学吸收设备的选型与计算 ………… 103
1.6.6.1　化学吸收设备的选型 ………… 103
1.6.6.2　填料吸收反应器 ……………… 104
1.6.6.3　板式吸收塔 ……………………… 112
1.7　气体的解吸 …………………………………… 115
1.7.1　概述 ………………………………………… 115
1.7.2　物理解吸 ………………………………… 115
1.7.2.1　物理解吸的计算 ………………… 115
1.7.2.2　吸收蒸出(解吸)塔 …………… 116
1.7.2.3　物理解吸的选择性 …………… 118
1.7.3　有化学反应的解吸 ……………… 118
1.7.3.1　概述 ……………………………………… 118
1.7.3.2　解吸塔设计 ………………………… 120
1.8　吸收过程在石油化学工业中的应用 ……… 120
1.8.1　催化裂化吸收稳定过程 ………… 121
1.8.1.1　概述 …………………………………… 121
1.8.1.2　吸收（解吸）过程的模拟 ……… 121
1.8.1.3　吸收-解吸流程的改进………… 125
1.8.1.4　塔设备的设计和改进 ……… 127
1.8.2　CO_2 及 H_2S 的脱除 ……………… 129
1.8.2.1　CO_2 的脱除 ………………………… 129
1.8.2.2　典型工艺过程及设备设计 ……… 130
1.8.2.3　H_2S 的脱除 ………………………… 140
1.8.3　SO_2 的脱除 …………………………… 140
1.8.3.1　SO_2 脱除方法 ……………………… 140
1.8.3.2　氨法脱 SO_2 的化学反应过程…… 141
1.8.3.3　气液平衡 ……………………………… 141
1.8.3.4　热效应 ………………………………… 142
1.8.3.5　氨酸法的工艺流程 …………… 142
1.8.3.6　工艺与设备设计参数 ………… 142
1.8.3.7　氨法在电厂烟气脱硫中的应用 …………………………………… 146
主要符号说明 ………………………………… 147
参考文献 …………………………………… 149

第 2 章　液-液萃取

2.1　概述 …………………………………………… 154
2.1.1　液-液萃取过程的特点………………… 154
2.1.2　液-液萃取在石油化工中的应用……… 154
2.2　液-液萃取平衡及其数学模型……………… 156
2.2.1　分配系数和分离系数 ……………… 156
2.2.2　相图 ………………………………………… 157
2.2.3　液-液萃取平衡的热力学基础………… 158
2.2.4　液-液萃取平衡的预测——UNIFAC 方程 …………………………………… 160
2.3　液-液萃取过程的设计计算………………… 164
2.3.1　单级萃取过程 ………………………… 164
2.3.2　多级错流萃取和多级逆流萃取 ……… 165
2.3.3　连续逆流萃取过程 ………………… 167
2.3.4　复合萃取 ………………………………… 169
2.3.5　用于复杂体系的矩阵解法 ……… 174
2.4　考虑纵向混合的萃取塔的设计计算 ……… 176
2.4.1　萃取塔内的纵向混合 ……………… 176
2.4.2　考虑纵向混合的萃取塔的数学模型 …………………………………… 177
2.4.3　扩散模型及其近似解法 ………… 178
2.5　萃取设备的分类和选型 ………………… 182
2.5.1　萃取设备的分类 ……………………… 182
2.5.2　常用萃取设备 ………………………… 183
2.5.3　萃取塔的比较和选型 ……………… 190
2.6　填料萃取塔的设计计算 ………………… 192
2.6.1　填料萃取塔的特点 ………………… 192
2.6.2　设计计算步骤 ………………………… 194
2.6.3　塔径的计算 ……………………………… 195
2.6.4　塔高的计算 ……………………………… 198
2.6.5　设计计算举例 ………………………… 201
2.7　转盘萃取塔（RDC）的性能、设计和改进 ………………………………………… 203
2.7.1　概述 ………………………………………… 203
2.7.2　转盘萃取塔液泛速度的计算 ……… 205

2.7.3 转盘萃取塔传质特性的计算 …………206
2.7.4 转盘塔的纵向混合 ……………………207
2.7.5 设计计算举例 ……………………208
2.7.6 转盘萃取塔的改进 ……………………212
主要符号说明 ……………………214
参考文献 ……………………215

第3章 吸附与变压吸附

3.1 吸附过程基础理论 ……………………218
3.1.1 吸附基本原理 ……………………218
3.1.2 物理吸附和化学吸附 ……………………219
3.1.3 吸附热力学基础 ……………………220
3.1.3.1 吸附平衡 ……………………220
3.1.3.2 吸附热 ……………………224
3.1.4 吸附动力学基础 ……………………225
3.1.4.1 吸附过程速度 ……………………225
3.1.4.2 固定床吸附动态特性 ……………………226
3.2 吸附剂 ……………………229
3.2.1 特性参数 ……………………229
3.2.2 常用吸附剂 ……………………230
3.2.2.1 硅胶(silica gel,SG)(参见第3.7节) ……………………230
3.2.2.2 活性氧化铝(activated alumina) ……………………231
3.2.2.3 活性炭(activated carbon,AC) …231
3.2.2.4 沸石分子筛(zeolite molecular sieves,MS或ZMS) ……………232
3.2.2.5 碳分子筛(carbon molecular sieves,CMS或MSC) ……………234
3.2.2.6 活性碳纤维(activated carbon fiber,ACF) ……………………235
3.2.2.7 浸渍活性炭(impregnated activated carbon) ……………………235
3.2.2.8 合成聚合物(synthetie polymers) ……………………235
3.2.3 物理性质 ……………………235
3.3 吸附分离工艺 ……………………236
3.3.1 吸附分离程度的判别 ……………………236
3.3.2 吸附剂对气体的选择性 ……………………237
3.3.2.1 选择分离机理 ……………………237
3.3.2.2 吸附剂与吸附质之间的相互作用对选择性的影响 ……………………238
3.3.2.3 同种吸附剂结构对选择性的影响 ……………………239
3.3.3 吸附分离工艺的分类 ……………………240
3.3.3.1 吸附剂再生方法分类 ……………………240
3.3.3.2 运行方式分类 ……………………242
3.4 变温吸附循环工艺及其应用 ……………………243
3.4.1 变温吸附工艺 ……………………243
3.4.2 变温吸附应用 ……………………244
3.4.2.1 脱除或回收有机化合物 ……………………244
3.4.2.2 气体中脱除或回收酸性组分 ……250
3.4.2.3 低沸点气体的低温净化 ……………254
3.4.2.4 干燥脱水(在第3.7节中专述) ……………………259
3.5 变压吸附(pressure-swing adsorption,PSA)循环工艺及其应用 ……………………259
3.5.1 变压吸附原理流程和特点 ……………259
3.5.1.1 变压吸附原理流程 ……………………259
3.5.1.2 变压吸附工艺对吸附剂的要求 ……………………259
3.5.1.3 吸附塔死空间体积的重要性 ……261
3.5.1.4 吸附系数和分离系数 ……………261
3.5.2 变压吸附工艺 ……………………261
3.5.2.1 从气相提取产品的工艺 ……………262
3.5.2.2 从吸附相提取产品的工艺 ………267
3.5.2.3 同时从气相及吸附相提取产品的工艺 ……………………268
3.5.3 变压吸附技术的应用 ……………………269
3.5.3.1 从富氢气体中回收和提纯氢气 ……………………269
3.5.3.2 从变换气中制取合成气 ……………277
3.5.3.3 空气干燥及脱除二氧化碳 ……279
3.5.3.4 从空气中制取富氧、纯氮、纯氧 ……………………281
3.5.3.5 天然气净化 ……………………287
3.5.3.6 从煤层气中浓缩甲烷 ……………288
3.5.3.7 从混合气中提取二氧化碳 ……288
3.5.3.8 从混合气中提取一氧化碳 ………290
3.5.3.9 从工厂废气中回收有机溶剂 ……292
3.5.3.10 潜水呼吸气的净化 ……………293
3.5.3.11 垃圾填埋气净化回收甲烷 ……294
3.5.3.12 炼油厂催化裂化干气提浓回收乙烯 ……………………296

3.5.3.13 液相吸附分离石脑油中的芳烃 …… 298
3.6 其它的循环吸附工艺 …… 298
3.6.1 置换冲洗（displacement-purgeAdsorption，DPA）工艺 …… 298
3.6.2 变压参数泵（pressure swing parametric pumping）吸附工艺 …… 301
3.6.3 循环区域吸附（cycling zone adsorption，CZA）工艺 …… 301
3.6.4 色谱分离（chromatographic separations）工艺 …… 302
3.6.5 移动床（moving bed）吸附工艺 …… 305
3.6.6 流化床（fluidized bed）吸附工艺 …… 307
3.6.7 模拟移动床（simulated moving bed，SMB）吸附工艺 …… 309
3.7 气体吸附干燥脱水工艺 …… 312
3.7.1 吸附干燥的原理及意义 …… 312
3.7.2 湿气体的性质 …… 312
3.7.2.1 绝对湿度（ψ_a） …… 312
3.7.2.2 相对湿度（ψ_r） …… 312
3.7.2.3 比湿度（d） …… 313
3.7.2.4 露点（t_d） …… 313
3.7.2.5 湿气体比热容（c_H） …… 313
3.7.2.6 湿气体比焓（I） …… 314
3.7.3 干燥方法 …… 314
3.7.4 吸附干燥的基本原理 …… 315
3.7.5 常用的吸附干燥剂 …… 316
3.7.5.1 硅胶（可参见第3.2.2.1节） …… 316
3.7.5.2 活性氧化铝（参见第3.2.2.2节） …… 316
3.7.5.3 分子筛（参见第3.2.2.4节） …… 317
3.7.6 再生方法 …… 317
3.7.7 变温吸附干燥工艺 …… 317
3.7.7.1 TSA干燥工艺流程 …… 318
3.7.7.2 TSA干燥装置设计原则 …… 320
3.7.7.3 节能流程 …… 330
3.7.7.4 转轮式干燥器 …… 331
3.7.8 变压吸附干燥工艺 …… 332
3.7.8.1 PSA干燥工艺流程 …… 332
3.7.8.2 PSA干燥装置设计原则 …… 333
3.7.8.3 PSA干燥、操作条件 …… 334
3.7.9 吸附干燥的特点及适用场合 …… 335
3.8 固定床吸附塔的结构 …… 335
3.8.1 轴流塔 …… 335
3.8.2 径流塔 …… 336
3.8.3 嵌入式蜂窝状板块径流塔 …… 337
3.8.4 换热型吸附塔 …… 337
3.9 转轮吸附器（旋转式吸附器） …… 338
3.9.1 TSA转轮吸附器 …… 339
3.9.2 PSA转轮吸附器 …… 343
3.10 反应器/吸附器 …… 344
参考文献 …… 346

第4章 气液传质设备

4.1 概述 …… 356
4.2 板式塔 …… 357
4.2.1 板式塔的分类 …… 357
4.2.2 塔板的结构参数 …… 358
4.3 板式塔初步设计内容及一般步骤 …… 359
4.3.1 塔径估算及板间距初选 …… 359
4.3.2 溢流区设计 …… 360
4.3.2.1 降液管及其受液盘的设计 …… 360
4.3.2.2 溢流堰的设计 …… 363
4.3.3 鼓泡区设计 …… 364
4.3.4 流体力学性能及计算方法 …… 365
4.3.4.1 塔板上气液两相的接触状态 …… 365
4.3.4.2 塔板上气液两相的分布状态 …… 367
4.3.4.3 塔板持液量 …… 368
4.3.4.4 堰上液流高度 …… 368
4.3.4.5 液面梯度 …… 370
4.3.4.6 塔板压降 …… 370
4.3.4.7 降液管内液层高度 …… 374
4.3.5 塔的操作极限与负荷性能图 …… 375
4.3.5.1 塔板的操作限制 …… 375
4.3.5.2 板式塔的负荷性能图 …… 376
4.3.6 全塔设计优化 …… 382
4.3.7 板效率及塔高的确定 …… 384
4.3.7.1 全塔效率与板效率 …… 384
4.3.7.2 塔高的确定 …… 386
4.4 筛孔塔板 …… 387
4.4.1 筛板的结构特性 …… 387
4.4.2 筛板塔的设计示例 …… 388

4.5　浮阀型塔板 …………………………… 392
4.5.1　概述 ………………………………… 392
4.5.2　F1 型浮阀…………………………… 394
4.5.2.1　F1 型浮阀结构…………………… 394
4.5.2.2　F1 型浮阀的排列………………… 396
4.5.2.3　塔板压降 ………………………… 396
4.5.2.4　设计计算示例 …………………… 396
4.5.3　V-4 型浮阀 ………………………… 402
4.5.4　十字架形浮阀 ……………………… 402
4.5.5　Nutter 浮阀 ………………………… 403
4.5.6　导向组合浮阀 ……………………… 403
4.5.6.1　导向组合条阀结构特点 ………… 404
4.5.6.2　导向组合浮阀塔板组合方式 …… 405
4.5.6.3　组合导向浮阀塔盘的结构及水力学性能计算 ………………… 405
4.5.7　波纹导向组合浮阀塔板 …………… 409
4.5.8　ADV 微分浮阀塔板 ……………… 410
4.5.8.1　概述 ……………………………… 410
4.5.8.2　ADV® 微分浮阀塔板的整体技术 ……………………………… 410
4.5.8.3　ADV® 微分浮阀塔板的水力学性能及计算方法 ………………… 411
4.5.9　Super V 型浮阀 …………………… 412
4.5.9.1　Super V 型系列浮阀塔板结构 … 412
4.5.9.2　各型号适用范围 ………………… 413
4.5.9.3　Super V 型系列浮阀塔板的水力学性能及计算方法 ………………… 413
4.5.10　微型浮阀 ………………………… 413
4.6　固定阀型塔板 ………………………… 415
4.6.1　导向筛板 …………………………… 415
4.6.1.1　结构及特点 ……………………… 416
4.6.1.2　流体力学计算 …………………… 417
4.6.2　斜喷塔板 …………………………… 418
4.6.2.1　舌形塔板 ………………………… 419
4.6.2.2　斜孔塔板 ………………………… 423
4.6.3　V-0 固阀 …………………………… 428
4.6.4　V-grid 系列固阀 …………………… 428
4.6.5　微型固阀 …………………………… 429
4.7　泡罩塔板 ……………………………… 429
4.7.1　泡罩塔板的结构 …………………… 429
4.7.2　塔板压降 …………………………… 431
4.7.3　负荷性能图 ………………………… 432
4.8　网孔塔板 ……………………………… 433
4.8.1　概述 ………………………………… 433
4.8.2　网孔塔板的结构与性能 …………… 433
4.8.3　塔径与板间距 ……………………… 434
4.8.4　板面布置 …………………………… 435
4.8.5　流体力学计算 ……………………… 438
4.9　垂直筛板 ……………………………… 441
4.9.1　概述 ………………………………… 441
4.9.2　CTST 立体传质塔板的结构与特点 … 441
4.9.3　立体传质塔板的流体力学性能 ……… 442
4.9.4　立体传质塔板的传质性能 ………… 446
4.9.5　立体传质塔板的工程设计 ………… 447
4.10　无降液管塔板 ……………………… 448
4.10.1　概述 ……………………………… 448
4.10.2　穿流式栅板或筛板的塔板结构 …… 448
4.10.3　流体力学计算 …………………… 449
4.10.4　穿流式波纹筛板 ………………… 450
4.11　多降液管塔板 ……………………… 454
4.11.1　概述 ……………………………… 454
4.11.2　MD 塔板结构特点………………… 454
4.11.3　流体力学性能 …………………… 455
4.11.4　负荷性能图 ……………………… 457
4.11.5　主要设计参数 …………………… 458
4.12　塔板结构设计——分块式塔板 ……… 459
4.12.1　分块式塔板结构型式 …………… 459
4.12.2　塔盘的分块 ……………………… 460
4.12.2.1　塔板分块 ……………………… 460
4.12.2.2　塔板分块示例 ………………… 462
4.12.3　分块式塔板结构尺寸 …………… 463
4.12.4　塔板支持件结构 ………………… 465
4.12.4.1　分块式塔板的降液管 ………… 465
4.12.4.2　分块式塔板的受液盘 ………… 466
4.12.4.3　分块式塔板的溢流堰 ………… 468
4.12.5　塔板紧固件 ……………………… 468
4.12.6　塔板结构设计的其它考虑 ……… 473
4.12.6.1　折流挡板 ……………………… 473
4.12.6.2　引流板 ………………………… 473
4.12.6.3　塔段结构改变时的降液管结构型式 ……………………………… 473
4.12.6.4　排液孔（泪孔） ……………… 474
4.13　填料塔 ……………………………… 475
4.13.1　填料塔的特点 …………………… 475
4.13.2　填料塔的结构 …………………… 476
4.13.3　塔填料的分类 …………………… 476

4.13.3.1 散装填料 …… 477
4.13.3.2 规整填料 …… 477
4.13.4 填料的几何特性 …… 478
4.13.4.1 散装填料单体及填料层的几何参数 …… 478
4.13.4.2 规整填料层几何参数 …… 479
4.13.5 填料塔的流体力学性能 …… 479
4.13.5.1 填料塔的流体力学状态 …… 479
4.13.5.2 填料塔的流体力学模型 …… 481
4.13.6 填料塔的传质性能 …… 489
4.13.6.1 定义 …… 489
4.13.6.2 影响传质性能的因素 …… 490
4.13.6.3 填料塔传质关联式与数据 …… 491
4.13.7 填料塔的设计 …… 493
4.13.7.1 塔的工艺模拟 …… 493
4.13.7.2 填料的选择 …… 493
4.13.7.3 塔径的确定 …… 496
4.13.7.4 填料层高度的确定 …… 496
4.13.7.5 压降计算 …… 497
4.13.7.6 填料塔内件的设计 …… 497
4.13.8 填料塔的气液分布与放大问题 …… 497
4.14 散装填料的性能 …… 499
4.14.1 散装填料的特点与应用场合 …… 499
4.14.2 拉西环 …… 500
4.14.3 鲍尔环 …… 500
4.14.4 改进型鲍尔环 …… 503
4.14.5 阶梯环与阶梯短环 …… 505
4.14.6 扁环与梅花扁环填料 …… 507
4.14.7 环鞍形填料 …… 509
4.14.8 共轭环 …… 517
4.14.9 茵派克填料 …… 521
4.14.10 多鞍环填料 …… 522
4.15 规整填料的性能 …… 525
4.15.1 规整填料的特点与应用 …… 525
4.15.2 金属孔板波纹填料 …… 525
4.15.2.1 Mellapak 填料 …… 525
4.15.2.2 刺孔板波纹填料 …… 532
4.15.2.3 Gempak 填料 …… 534
4.15.2.4 Intalox 规整填料 …… 537
4.15.3 非金属板波纹填料 …… 538
4.15.3.1 塑料板波纹填料 …… 538
4.15.3.2 陶瓷板波纹填料 …… 541
4.15.4 网状波纹填料 …… 543
4.15.4.1 概述 …… 543
4.15.4.2 网状填料的特点与应用场合 …… 544
4.15.4.3 金属丝网填料 …… 545
4.15.4.4 塑料丝网波纹填料 …… 547
4.15.4.5 金属板网（网孔）波纹填料 …… 548
4.15.4.6 Rombopak 填料 …… 549
4.15.5 栅格填料 …… 551
4.15.5.1 Glitsch 栅格填料 …… 551
4.15.5.2 Sulzer 栅格填料 …… 553
4.15.6 我国新开发的规整填料 …… 554
4.15.6.1 波环填料 …… 554
4.15.6.2 组片式波纹填料 …… 554
4.15.6.3 板花填料 …… 555
4.15.7 改进型孔板波纹填料 …… 555
4.16 塔器选型导则 …… 556
4.16.1 塔器选型主要考虑因素 …… 556
4.16.2 判断气液传质设备最佳的目标 …… 557
4.16.3 板式塔和填料塔的选型原则 …… 557
4.16.3.1 板式塔和填料塔的传质机理 …… 557
4.16.3.2 板式塔和填料塔的特性比较 …… 557
4.16.3.3 优先选用填料塔的工况 …… 557
4.16.3.4 优先选用板式塔的工况 …… 557
4.16.3.5 综合选型 …… 558
4.16.4 板式塔的选型导则 …… 558
4.16.4.1 新塔的设计 …… 558
4.16.4.2 旧塔的改造 …… 558
4.16.5 填料塔的选型导则 …… 559
4.17 塔的内件与辅助装置 …… 560
4.17.1 概述 …… 560
4.17.2 填料塔的液体分布器 …… 561
4.17.2.1 对液体分布器的基本要求 …… 561
4.17.2.2 液体分布器的类型和结构 …… 563
4.17.2.3 槽式分布器 …… 564
4.17.2.4 管式分布器 …… 568
4.17.2.5 盘式分布器 …… 572
4.17.2.6 喷射式分布器 …… 574
4.17.3 填料塔液体收集及再分布装置 …… 574
4.17.3.1 填料层的分段 …… 574
4.17.3.2 液体收集器 …… 575
4.17.3.3 液体再分布器 …… 575
4.17.4 填料支承装置 …… 576
4.17.5 填料压板和床层限制器 …… 578
4.17.6 气、液进出料管 …… 579

4.17.6.1 液体进料结构 …………………… 579
4.17.6.2 液体出料管 ……………………… 582
4.17.6.3 气体出、入管与气体分布器 … 582
4.17.7 除雾沫器 ……………………………… 586
4.17.7.1 丝网除沫器 ……………………… 586
4.17.7.2 折流板除沫器 …………………… 587
4.17.7.3 填料除沫器 ……………………… 587
4.17.7.4 旋流板除沫器 …………………… 588
4.17.8 塔釜（底）结构 ……………………… 588
4.17.9 塔的辅助装置 ………………………… 589
主要符号说明 …………………………………… 589
参考文献 ………………………………………… 590

第5章 膜分离

5.1 概述 …………………………………………… 595
5.1.1 引言 ……………………………………… 595
5.1.2 膜分离技术的发展简史 ……………… 595
5.1.3 膜分离过程的分类 …………………… 595
5.2 膜分离过程及其应用 ……………………… 597
5.2.1 压力驱动膜过程 ……………………… 597
5.2.1.1 微孔过滤 ………………………… 598
5.2.1.2 超过滤 …………………………… 602
5.2.1.3 纳滤 ……………………………… 605
5.2.1.4 反渗透 …………………………… 609
5.2.1.5 气体分离 ………………………… 618
5.2.1.6 膜萃取 …………………………… 626
5.2.2 浓差驱动膜过程 ……………………… 630
5.2.2.1 渗透蒸发 ………………………… 630
5.2.2.2 透析 ……………………………… 633
5.2.2.3 液膜 ……………………………… 637
5.2.2.4 膜吸收法 ………………………… 645
5.2.3 电驱动膜过程 ………………………… 649
5.2.3.1 电渗析 …………………………… 649
5.2.3.2 膜电解 …………………………… 657
5.2.3.3 双极膜电渗析 …………………… 661
5.2.4 热驱动膜过程 ………………………… 666
5.2.4.1 膜蒸馏 …………………………… 666
5.3 浓差极化、膜污染及前处理 ……………… 673
5.3.1 浓差极化 ……………………………… 673
5.3.1.1 浓差极化形成的基本原因 ……… 673
5.3.1.2 浓差极化的危害 ………………… 677
5.3.1.3 减小浓差极化的方法 …………… 677
5.3.2 膜污染 ………………………………… 681
5.3.2.1 膜污染的定义 …………………… 681
5.3.2.2 膜污染的起因 …………………… 682
5.3.2.3 膜污染的控制方法 ……………… 683
5.3.2.4 膜污染的清洗方法 ……………… 684
5.3.3 前处理 ………………………………… 686
5.4 膜材料及制膜工艺简介 …………………… 687
5.4.1 膜材料 ………………………………… 687
5.4.2 制膜工艺 ……………………………… 689
5.5 膜组件及膜系统设计 ……………………… 691
5.5.1 前言 …………………………………… 691
5.5.2 膜组件类型 …………………………… 691
5.5.2.1 板框式 …………………………… 691
5.5.2.2 圆管式 …………………………… 694
5.5.2.3 螺旋卷式 ………………………… 701
5.5.2.4 中空纤维式 ……………………… 703
5.5.2.5 各种膜组件形式的优缺点对比 ………………………………… 706
5.5.3 膜分离系统的设计 …………………… 707
5.5.3.1 反渗透过程 ……………………… 708
5.5.3.2 电渗析过程 ……………………… 714
5.6 集成膜分离技术 …………………………… 720
5.6.1 引言 …………………………………… 720
5.6.2 几种典型的集成膜分离过程模式 …… 721
5.6.2.1 膜分离与化学反应相结合 ……… 721
5.6.2.2 膜分离与蒸发单元操作相结合 ………………………………… 721
5.6.2.3 膜分离与吸附单元操作相结合 ………………………………… 721
5.6.2.4 膜分离与冷冻单元操作相结合 ………………………………… 721
5.6.2.5 膜分离与催化单元操作相结合 ………………………………… 721
5.6.2.6 膜分离与离子交换树脂单元操作相结合 …………………………… 721
5.6.3 集成膜分离过程的应用实例 ………… 721
5.6.3.1 用集成膜过程对含油废水进行资源化回收利用处理 …………… 721
5.6.3.2 集成膜工艺海水淡化与浓海水综合利用 ……………………… 722
参考文献 ………………………………………… 722

第6章 干燥

6.1 干燥过程的基本计算和湿空气性质及湿度图 …… 724
6.1.1 干燥过程的基本计算 …… 724
6.1.2 湿空气性质及湿度图 …… 724
6.2 干燥器的分类和选择 …… 724
6.2.1 干燥器的分类 …… 724
6.2.2 干燥器的选择 …… 724
6.3 对流传热干燥器 …… 729
6.3.1 厢式干燥器 …… 729
6.3.1.1 型式 …… 730
6.3.1.2 设计参数 …… 730
6.3.2 气流干燥器 …… 730
6.3.2.1 气流干燥的操作原理和特点 …… 730
6.3.2.2 气流干燥器的型式 …… 731
6.3.2.3 气流干燥管有关参数的确定 …… 733
6.3.3 流化床干燥器 …… 738
6.3.3.1 操作原理及特点 …… 738
6.3.3.2 单层和卧式多室流化床干燥器 …… 739
6.3.3.3 振动流化床干燥器 …… 741
6.3.3.4 带搅拌的移动流化床干燥器 …… 746
6.3.4 旋转快速干燥机 …… 747
6.3.4.1 操作原理、工艺流程和特点 …… 747
6.3.4.2 主要操作参数 …… 748
6.3.4.3 旋转快速干燥技术的应用 …… 749
6.3.5 喷雾干燥 …… 750
6.3.5.1 喷雾干燥的操作原理及流程 …… 750
6.3.5.2 雾化器的结构和计算 …… 752
6.3.5.3 喷雾干燥塔的结构设计和尺寸估算 …… 769
6.3.5.4 喷雾干燥技术在工业上的应用举例 …… 781
6.3.6 转筒干燥器 …… 786
6.3.6.1 分类 …… 786
6.3.6.2 工作原理和特点 …… 786
6.3.6.3 直接加热式转筒干燥器 …… 787
6.3.6.4 间接加热式 …… 791
6.3.6.5 复合加热式 …… 792
6.3.6.6 常规直接加热式转筒干燥器的设计参数 …… 793
6.4 传导传热干燥器 …… 797
6.4.1 真空耙式干燥器 …… 797
6.4.2 双锥回转真空干燥机 …… 798
6.4.3 滚筒干燥器 …… 798
6.4.3.1 分类 …… 798
6.4.3.2 操作原理 …… 799
6.4.3.3 工艺流程 …… 799
6.4.3.4 设计参数 …… 799
6.4.4 振动流动干燥机 …… 801
6.4.4.1 分类和操作原理 …… 801
6.4.4.2 应用 …… 802
6.4.5 旋转管束干燥机 …… 804
6.4.5.1 结构及操作原理 …… 804
6.4.5.2 干燥工艺流程 …… 804
6.4.6 蒸汽管间接加热式回转圆筒干燥机 …… 805
6.5 红外线干燥和微波干燥 …… 807
6.5.1 红外线干燥 …… 807
6.5.1.1 红外线干燥的基本原理和特点 …… 807
6.5.1.2 红外线干燥器的组成和应用 …… 807
6.5.2 微波干燥 …… 808
6.5.2.1 微波干燥的基本原理 …… 808
6.5.2.2 微波干燥的特点和应用 …… 809
6.5.2.3 微波干燥系统的组成 …… 809
6.5.2.4 微波干燥过程 …… 809
6.5.2.5 几种常用的微波干燥器 …… 809
主要符号说明 …… 810
参考文献 …… 811

第7章 化学反应器

7.1 气-固固定床催化反应器…… 813
7.1.1 气-固固定床催化反应器类型…… 813
7.1.1.1 绝热式反应器 …… 813
7.1.1.2 换热式反应器 …… 813
7.1.1.3 工业气-固固定床催化反应器…… 813
7.1.2 固定床反应器数学模型 …… 814
7.1.2.1 固定床反应器的基础数据 …… 814
7.1.2.2 气-固固定床催化反应器的数

学模型 …………………………… 817
7.1.3 气-固固定床催化反应器选型及设计 …………………………… 821
7.1.3.1 气-固固定床催化反应器选型的基本原则 …………………………… 821
7.1.3.2 气-固固定床催化反应器的过程开发 …………………………… 821
7.1.3.3 绝热固定床反应器的设计 ……… 822
7.1.3.4 换热式固定床反应器的设计 …… 824
7.1.4 固定床反应器中几个工程问题 ……… 825
7.1.4.1 参数灵敏度 …………………… 825
7.1.4.2 温度检测 …………………… 826
7.1.4.3 固定床反应器的控制 ………… 827
7.1.4.4 流体均布 …………………… 827
7.1.4.5 设计中考虑的其它因素 ………… 828
7.2 气-液反应器…………………………… 829
7.2.1 气-液反应器的分类及其基本特征…… 829
7.2.1.1 反应器中的气液两相接触形式 …………………………… 829
7.2.1.2 气-液反应器的基本类型………… 829
7.2.1.3 常见的气液反应器的特点 ……… 830
7.2.2 气-液反应器的选择………………… 831
7.2.2.1 气-液反应过程的宏观反应速率方程 …………………………… 831
7.2.2.2 物理传质系数和界面积的估算 …………………………… 835
7.2.2.3 气-液反应器的选择原则………… 837
7.2.3 气-液反应器的设计………………… 838
7.2.3.1 填料塔反应器 ………………… 838
7.2.3.2 鼓泡塔反应器 ………………… 839
7.3 搅拌槽式聚合反应器的设计 ………… 847
7.3.1 搅拌设备概论 ……………………… 847
7.3.1.1 槽体 ………………………… 848
7.3.1.2 叶轮 ………………………… 848
7.3.1.3 内构件 ……………………… 849
7.3.2 搅拌槽式聚合反应器的选型 ………… 854
7.3.2.1 搅拌对象的性质 ……………… 854
7.3.2.2 叶轮的剪切-循环特性………… 857
7.3.2.3 流动状态与叶轮性能的关系 …… 859
7.3.2.4 几种常用叶轮的特性 ………… 861
7.3.2.5 搅拌槽式聚合反应器的进展 …… 864
7.3.3 聚合反应器中的流动 ……………… 867
7.3.3.1 湍流域用搅拌叶轮的流场 ……… 868
7.3.3.2 由流速分布计算叶轮排量数和循环量数 …………………………… 868
7.3.3.3 操作条件和流体的流变行为对流型的影响 ………………………… 871
7.3.3.4 从流场信息优化搅拌叶轮设计和操作 …………………………… 873
7.3.4 搅拌设备的功耗、排量和混合 ……… 878
7.3.4.1 搅拌功率 …………………… 878
7.3.4.2 排量、循环量和混合的关系 …… 889
7.3.5 搅拌槽的传热 ……………………… 893
7.3.5.1 概述 ………………………… 893
7.3.5.2 热载体侧的表面传热系数 ……… 895
7.3.5.3 被搅液侧的表面传热系数 ……… 897
7.3.5.4 高黏流体的刮壁式传热 ………… 906
7.3.6 固-液搅拌槽式反应器中的非均相混合 ……………………………… 910
7.3.6.1 固-液悬浮……………………… 910
7.3.6.2 液-液分散……………………… 919
7.3.6.3 气-液分散……………………… 925
7.3.7 搅拌槽的放大技术 ………………… 936
7.3.7.1 概述 ………………………… 936
7.3.7.2 几何相似放大法 ……………… 936
7.3.7.3 非几何相似放大法 …………… 941
7.3.7.4 关于数学模型放大 …………… 944
7.3.8 悬浮聚合和乳液聚合反应器 ………… 946
7.3.8.1 悬浮聚合的成粒机理 ………… 947
7.3.8.2 氯乙烯悬浮聚合反应器 ……… 954
7.3.8.3 乳液聚合反应器 ……………… 965
7.3.9 溶液聚合和均相本体聚合反应器 …… 970
7.3.9.1 高黏流体聚合反应器的选型 …… 971
7.3.9.2 苯乙烯本体聚合装置 ………… 973
7.3.10 烯烃聚合反应器 ………………… 982
7.3.10.1 三种聚烯烃工艺简述 ……… 982
7.3.10.2 搅拌釜式烯烃聚合反应器 …… 985
7.4 气-固流化床反应器…………………… 993
7.4.1 基本类型及其特点 ………………… 993
7.4.2 工业应用 ………………………… 995
7.4.2.1 各类反应过程 ………………… 995
7.4.2.2 工业应用的例子 ……………… 995
7.4.3 流化床的流体力学特性 …………… 997
7.4.3.1 颗粒的分类及其对流态化的影响 ………………………………… 997
7.4.3.2 流域和流域的过渡 …………… 998

7.4.3.3 流化状态的识别 …………………… 1000
7.4.3.4 鼓泡流态化 ………………………… 1000
7.4.3.5 重要参数及其计算 ………………… 1001
7.4.3.6 流化床床层的膨胀 ………………… 1006
7.4.4 流化床中的热量和质量传递 ……… 1008
7.4.4.1 流化床中的热量传递 …………… 1008
7.4.4.2 流化床中的质量传递 …………… 1011
7.4.5 流化床反应器的数学模型 ………… 1012
7.4.5.1 鼓泡区的相际质量传递 ……… 1013
7.4.5.2 流化床反应器模型 ……………… 1014
7.4.6 过程的开发和放大 ………………… 1021
7.4.7 工程设计原则 ……………………… 1023
7.4.7.1 催化剂用量 ……………………… 1023
7.4.7.2 流化床床层壳体的确定 ……… 1024
7.4.7.3 流化床内部装置的设计 ……… 1025
7.4.7.4 气-固分离装置的设计和其它 … 1029
7.5 气-液-固三相反应器 ……………………… 1029
7.5.1 引言 ……………………………………… 1029
7.5.2 气-液-固三相反应过程的宏观
动力学 ………………………………… 1030
7.5.2.1 固相为催化剂，不参与反应 … 1030
7.5.2.2 固体颗粒参与反应 ……………… 1031
7.5.3 滴流床三相反应器 ………………… 1032
7.5.3.1 流体力学 ………………………… 1032
7.5.3.2 压降 ……………………………… 1033
7.5.3.3 持液量 …………………………… 1034
7.5.3.4 液体分布 ………………………… 1035
7.5.3.5 轴向分散（或返混） …………… 1036
7.5.3.6 滴流床的传质 …………………… 1036
7.5.3.7 滴流床的传热 …………………… 1037
7.5.4 鼓泡悬浮三相反应器 ……………… 1038
7.5.5 气-液-固三相流化床 ……………… 1041
7.6 沸腾床反应器 …………………………… 1044
7.6.1 概述 …………………………………… 1044
7.6.2 沸腾床反应器结构 ………………… 1046
7.6.3 沸腾床渣油加氢工艺 ……………… 1046
7.6.3.1 H-Oil 工艺 ……………………… 1046
7.6.3.2 T-Star 工艺 ……………………… 1047
7.6.3.3 LC-Fining 工艺 ………………… 1048
7.6.4 流体力学 …………………………… 1049
7.6.4.1 气泡特性 ………………………… 1049
7.6.4.2 液相流动特性 …………………… 1053
7.6.4.3 固含率分布 ……………………… 1055
7.6.5 数学模型化 ………………………… 1057
7.6.6 催化剂在线置换模拟 ……………… 1058
7.6.6.1 催化剂失活反应动力学 ……… 1058
7.6.6.2 催化剂在线置换的计算机
模拟 ……………………………… 1061
7.7 移动床催化反应器 ……………………… 1062
7.7.1 概述 …………………………………… 1062
7.7.2 移动床反应器的分类 ……………… 1063
7.7.3 移动床反应器的特点 ……………… 1063
7.7.4 移动床反应器的模拟 ……………… 1064
7.7.5 移动床反应器设计 ………………… 1064
7.7.5.1 贴壁和空腔的计算 ……………… 1064
主要符号说明 ………………………………… 1074
参考文献 ……………………………………… 1081

附录 常用单位换算

第 1 章　气体吸收与解吸

1.1　概　　述

1.1.1　吸收（解吸）过程的基本概念

1.1.1.1　吸收与解吸

（1）吸收是指混合气与某种溶剂（或称吸收剂）相接触，利用混合气中各组分在溶剂中的溶解度不同，使易溶组分（溶质）溶解于液体溶剂中而与气体分离的一种化工单元操作。

（2）解吸是吸收的逆过程，即溶液中的某些组分从液相转移到气相的操作，工业中又称为脱吸或汽提。

1.1.1.2　单组分与多组分吸收

若混合气中只有一个组分被吸收，即该组分在溶剂中的溶解度与其它组分相差悬殊，则为单组分吸收。若被吸收的溶质不止一个，则为多组分吸收。

1.1.1.3　物理吸收与化学吸收

（1）若气体溶质与溶剂不发生明显的化学反应，溶质单纯地溶解于溶剂中，则为物理吸收，如用汽油吸收芳烃。

（2）若溶质与溶剂发生显著的化学反应，则为化学吸收，如用硫酸吸收氨气，碱液吸收 CO_2、H_2S 等。

1.1.1.4　等温吸收与非等温吸收

吸收时，溶质溶解于溶液放出溶解热，当溶质与溶剂有化学反应时还放出反应热，所以随着吸收的进行，溶液的温度逐渐升高，则为非等温吸收。若放热量小、溶剂量大，吸收过程升温不显著，则为等温吸收。非等温吸收时，高温区吸收条件恶化，故需进行冷却。

1.1.2　吸收（解吸）设备与流程

吸收过程中，溶质从混合气中扩散至气液两相界面并溶解于液体，又从界面扩散至液相内部，故吸收属于扩散传质过程。

1.1.2.1　吸收过程适宜条件

根据两相传质的规律，要使吸收过程快速进行，应有如下条件。

（1）适宜于吸收的条件，包括适宜的温度、较高的溶质气体分压、吸收剂有较高的溶解度、吸收剂中溶质浓度较低等。

（2）很大的气液接触表面。

（3）气液两相充分的湍动，以减少扩散传质的阻力。

1.1.2.2　吸收设备

一般的气液接触设备（详见本书第 4 章）均可做吸收设备[1~3]。

气液接触传质设备，按两相接触方式可分两大类型。

① 连续接触式，或称微分接触式。两相的浓度连续变化。如填料塔、鼓泡塔、喷洒塔等。

② 阶段接触式，两相在设备中接触、混合，然后分离，两相浓度阶段式变化。如各类板

式塔、串联釜式吸收器、高速并流式接触器等。

若按气液的分散方式，也可分为两类。

① 液相分散型。气相为连续相，液相为分散相，如填料塔中液相分散为膜、滴状与气体接触。一般液相停留时间短。

② 气相分散型。液相为连续相，气相分散为气泡形式与液相接触，如鼓泡塔及大多数塔板上。液相停留时间长。

这些设备都是适应吸收过程不同的工艺要求而设计的。

在石油、化学工业中应用最广的吸收设备是填料塔、板式塔。在特殊情况下有时也用鼓泡塔（要求气相停留时间长）或喷洒塔（要求气流阻力极小）。有关吸收设备的特性见表 1-1。

表 1-1　各类吸收设备的特性[4]

指　　标		填料塔		板式塔			鼓泡塔	喷洒塔	列管式	高速并流
		乱堆	规整	浮阀	筛板	泡罩				
低压降		＋	＋	○	○	－	－	＋	－	－
气体处理能力/（m^3/h）	$<10^3$	＋	＋	＋	＋	＋	＋	○	＋	＋
	$10^3 \sim 10^4$	＋	＋	＋	＋	○	○	＋	○	＋
	$>10^4$	＋	＋	＋	＋	－	－	＋	－	＋
单个设备中可提供的理论级数或传质单元数	<2	＋	＋	＋	＋	＋	○	○	＋	＋
	$2 \sim 10$	＋	＋	＋	＋	＋	－	－	○	－
	>10	○	＋	＋	＋	＋	－	－	－	－
可操作的液气比/（m^3/m^3）	$<10^{-3}$	－	○	○	○	＋	＋	－	－	－
	$10^{-3} \sim 2\times10^{-2}$	○	＋	＋	＋	＋	＋	○	＋	＋
	$>2\times10^{-2}$	＋	＋	＋	＋	－	○	＋	－	－
操作弹性		＋	＋	＋	○	＋	○	○	○	－
能否内部除热		－	－	＋	＋	＋	○	－	＋	－
液体停留时间长		○	－	＋	○	＋	＋	－	－	－
适于污垢存在		－	○	＋	＋	＋	＋	○	－	○
适于发泡物系		＋	＋	－	－	－	－	＋	＋	
适于腐蚀性物料		＋	＋	○	○	○	＋	＋	○	＋
结构简单		＋	＋	○	＋	－	＋	＋	－	＋

注：＋良好；○尚可；－较差。

1.1.2.3　吸收流程

（1）单塔逆流流程（见图 1-1）

对于气、液组成都有变化的吸收过程，两相逆流流动能提供最大的吸收推动力，或在相同条件下达到最高净化度或最高产品浓度，故应用最广。

（2）单塔再循环流程（见图 1-2）

用于吸收剂量过小或吸收热效应大的场合，以增加液体喷淋密度，降低出口液体温度。再循环的缺点是降低吸收推动力或气体净化率。

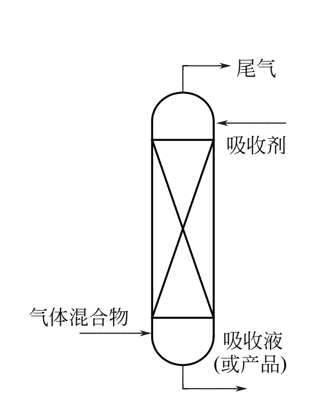


图 1-1　单塔逆流吸收流程

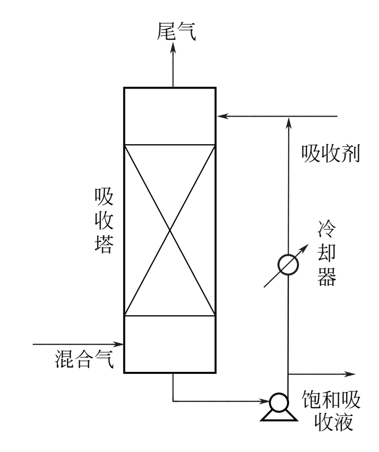


图 1-2　单塔再循环流程

（3）多塔逆流串联流程

对于要求极多的理论级数或传质单元数的吸收过程，吸收塔过高（或吸收设备只能提供很少理论级），可用图 1-3 所示流程，其缺点是增加了基建投资和能耗。

（4）带再循环的多塔逆（并）流串联流程

常压法硝酸生产的中间一塔即为并流流动（图 1-4 的 2 塔）。此流程塔中的吸收剂浓度变化很小（或某些含不可逆反应的化学吸收，此时平衡浓度为零），气液流向对推动力影响很小。并流流动有压降小、允许流速高，传质较快的优点。

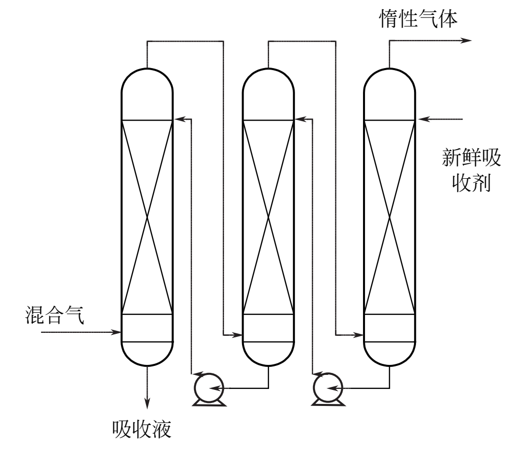


图 1-3　多塔逆流串联吸收流程

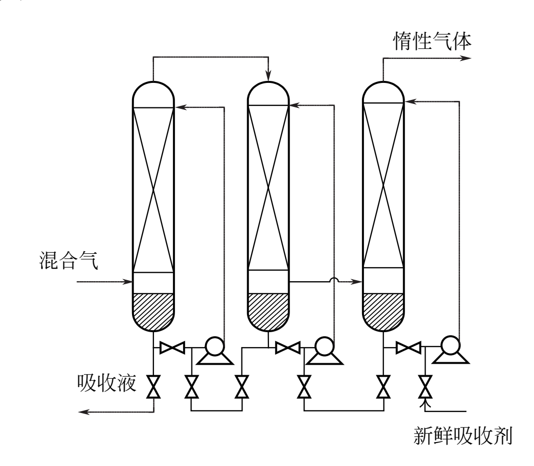


图 1-4　多塔串联吸收流程

（5）吸收-解吸（蒸馏）流程

用于吸收剂通过解吸或蒸馏得以再生、重复使用的场合（见图 1-5）。

（6）吸收蒸出塔

用于溶解度相差不大的气体混合物的分离，见图 1-6。该塔上部为吸收段，以吸收剂吸收易溶组分，同时较难溶组分也有一定程度的吸收，吸收液流入塔下部的蒸出段，底部为蒸汽加热，热汽上升使吸收液中的较难溶组分解吸，同时解吸出的易溶组分上升至吸收段被吸收。

此法用于油吸收法分离裂解气中的乙烯与甲烷、氢，也用于催化裂化汽油吸收稳定过程中甲烷、乙烷与丙烯、丙烷的分离。

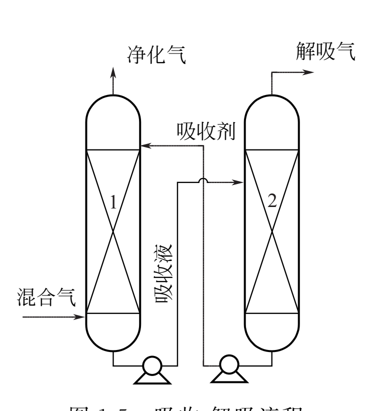


图 1-5 吸收-解吸流程

1—吸收塔；2—解吸塔或蒸馏塔

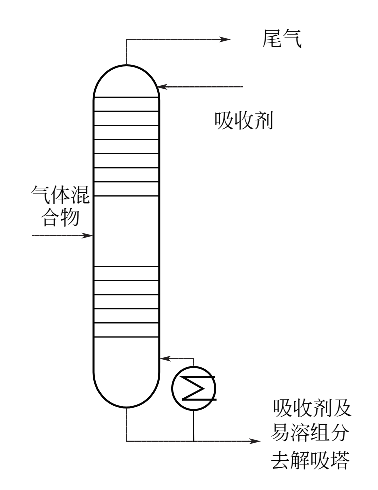


图 1-6 吸收蒸出塔

1.1.3 吸收（解吸）过程在石油化工中的应用

（1）分离气体混合物

利用二组分在溶剂中溶解度的差异而加以分离。例如：油吸收法分离裂解气、催化裂化汽油吸收较为稳定。

（2）从气体中回收有用组分

例如以二甲基甲酰胺从裂解气中回收乙炔；以水吸收丙烯氨氧化过程气中的丙烯腈，乙烯水合生成的乙醇，以及石油气中的轻烃回收等。

（3）气体净化

如天然气、石油气、合成气中 CO_2、H_2S 的脱除，以免设备、管道的腐蚀，催化剂的中毒及其它副反应。

锅炉烟道气、石油化工厂废气中的有害气体 SO_2、NO_x 等对环境造成污染，常以石灰水、Na_2CO_3 水溶液等吸收，故吸收过程对环境保护起重要作用。

1.1.4 吸收过程的技术经济评价

1.1.4.1 吸收过程的技术指标

（1）吸收率或净化度 ϕ

$\phi_i = i$ 组分的吸收量/进入系统的 i 组分量

$$\phi_i = (G_1 y_1 - G_2 y_2)/G_1 y_1 = 1 - \frac{G_2 y_2}{G_1 y_1} \tag{1-1}$$

式中 G_1，G_2——进入、流出系统的气体流量，kmol/h；

y_1，y_2——进入、流出物流中 i 组分的摩尔分数。

（2）产品质量。产品浓度（以生产产品为目的）或净化后气体中某组分的浓度（以回收或净化为目的）。

（3）溶剂单耗。单位产品（或单位时间）所消耗的溶剂量。

（4）能耗。单位产品（或时间）所消耗的电能、热能（蒸汽等）、冷却剂等。

（5）设备生产强度。常以处理 $1m^3/s$ 气体所需的设备体积或单位设备体积在单位时间内的吸收量来表示。

（6）生产条件的苛刻度。如需要高压、低温、合金钢材等。

1.1.4.2 吸收过程的主要经济指标

（1）吸收过程的基建投资，包括设备、管道、辅助材料、土建、自控仪表等的材料费、加工费、安装费等。吸收设备的基建费用可按其材料的重量、单价和有关定额计算。

（2）吸收过程的生产成本，为生产每吨产品（或处理每立方米气体）的物料消耗、能耗、设备折旧与维修费用，工人工资及管理费用的总和，反映过程的经济程度。

关于基础投资及生产成本的计算方法及其它经济指标可参考文献［6，7］。

1.1.4.3 吸收过程的评价

评价的原则是技术上的先进、可靠，经济上的合理、节省。前者主要反映在技术指标中如产品质量好、吸收率或净化度高、物耗及能耗低、设备生产强度大、技术上能立足于国内等。后者主要反映在基建投资少、生产成本低，其中生产成本或年操作费用是反映技术与经济效益的综合指标。

下面用合成气脱 CO_2 三种方法的比较为例说明如何进行技术经济评价（见表 1-2）。

表 1-2 脱 CO_2 方法比较

方法 指标	复合催化钾碱法 定额(成本)	碳酸丙烯酯法 定额(成本)	MDEA 法 定额(成本)
吸收压力/MPa	1.8	1.8	1.8
吸收温度/℃	70～105	＜40	40
再生温度/℃	105～110	＜40	72～100
原料气中 CO_2 含量/%	26～28	26～28	26～28
净化气中 CO_2 含量/%	＜0.2	0.2	＜0.2
再生气中 CO_2 含量/%	＞98	＞98	＞98
再生气回收率/%	＞98	70	＞95
溶液吸收能力/(m^3STP/m^3)	25～30	10～20	20～25
蒸汽消耗/(t/t)	1.8 45		1.5 37.5
电耗/(kW·h/t)	50 10	170 34	70 14
H_2、N_2 损失/(m^3STP/m^3)	20 1.1	80 4.4	60 3.3
化学药品/(kg/t)	0.3 3.8	1.5 13.5	0.3 6.0
氨耗/(kg/t)		5.0 7.5	
操作费/(元/吨氨)	59.9	64.4	60.8
投资估计(规模 25kt/a)/万元	300	420	450
溶剂/万元	30	100	120
折旧费 6.0%	7.2	10.08	10.80
大修费(折旧费×80%)	5.7	8.06	8.64
车间管理费(折旧费×20%)	1.5	2.02	2.16
车间成本/(元/吨氨)	74.30	84.56	82.4

1.2 吸收过程气液平衡

1.2.1 气液相平衡概念

混合气与溶剂在一定温度、压力下相接触，若溶质由气相向液相的传质速率与由液相向气相的传质速率相等，这种状态即为平衡状态。此时，两相中溶质的化学位或逸度相等，溶质在气相中的浓度（或分压）称平衡浓度（或分压），溶质在液相中的浓度称溶解度（或饱和浓度）。

1.2.2 气液相平衡关系式

1.2.2.1 亨利定律

某气体在液体中的溶解度与它在气相中的分压成正比，比例系数称亨利系数，即

$$p_i=H_i x_i \tag{1-2}$$

$$p_i=H'_i c_i \tag{1-3}$$

$$y_i=m_i x_i \quad 或 \quad y=Kx \tag{1-4}$$

式中 p_i——溶质 i 在气相中的分压，kPa；

x_i——溶质 i 在液相中的摩尔分数；

c_i——溶质 i 在液相中的摩尔浓度，$kmol/m^3$；

y_i——溶质 i 在气相中的摩尔分数。

有时浓度用比摩尔分数计算较方便，比摩尔分数 Y_i 和 X_i 与 x_i、y_i 的关系为

$$Y_i=\frac{y_i}{1-y_i} \tag{1-5}$$

$$X_i=\frac{x_i}{1-x_i} \tag{1-6}$$

由式(1-4)、式(1-5) 联立得

$$Y_i=\frac{m_i X_i}{1+(1-m_i)X_i} \tag{1-7}$$

对稀溶液，x_i 很小时，上式可简化为

$$Y_i=m_i X_i$$

亨利系数

$$H=p/x,\quad \mathrm{kPa} \tag{1-8}$$

$$H'=p/c,\quad \mathrm{kPa/(kmol/m^3)} \tag{1-9}$$

$$K=m=y/x（常称相平衡系数） \tag{1-10}$$

三种系数的关系如下

$$K=m=H/p \tag{1-11}$$

$$H=\frac{\rho_L H'}{M_A+M_S(1+x)}=C_M H' \tag{1-12}$$

式中 p——总压，kPa；

M_A，M_S——溶质、溶剂的分子量，kg/kmol；

ρ_L——溶液的密度，kg/m^3；

C_M——溶液（溶质或溶剂）的总浓度，$kmol/m^3$。

1.2.2.2 热力学平衡关系式

平衡时，某溶质在气液两相中的逸度相等，溶质在液相中的逸度可根据状态方程法或活度系数法求得式(1-14)，根据化工热力学关系：

$$f_i^G=p\hat{\varphi}_i^G y_i \tag{1-13}$$

$$f_i^L=f_i^{\ominus}\gamma_i x_i=p\hat{\varphi}_i^L x_i \tag{1-14}$$

可得

$$p\hat{\varphi}_i^G y_i=f_i^{\ominus}\gamma_i x_i=p\hat{\varphi}_i^L x_i \tag{1-15}$$

式中 f_i^G，f_i^L——i 溶质在气相、液相中的逸度；

p——总压，kPa；

$\hat{\varphi}_i^G$，$\hat{\varphi}_i^L$——i 溶质的气相、液相分逸度系数；

$f_i^{\ominus}$——i 组分的标准态逸度，即纯溶质 i 在系统温度、压力下的逸度；

γ_i——溶质 i 的活度系数。

1.2.3 平衡数据的来源

物理吸收时气体的溶解度或相平衡系数（亨利系数）见本手册热力学数据部分及各种中外文献，读者也可参考文献［1、2、13、25、186～191］。以下两种期刊中亦刊有大量平衡数据：

① Fluid Phase Equilibria；

② Journal of Chemical and Enineerin Data。

基础物性数据也可从网上查到：http：//webbook. nist. gov/chemistry.

另外，各种大型化工模拟软件如 ASPENPLUS、PROII 等提供了平衡数据计算模块。

1.2.4 由热力学关系求平衡系数

由物理吸收时的相平衡关系式(1-15) 可得相平衡系数

$$K_i = m_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^G}\text{（状态方程法）} \tag{1-16}$$

$$K_i = m_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{\ominus}}{\hat{\varphi}_i^G p}\text{（活度系数法）} \tag{1-17}$$

其中，$f_i^{\ominus}$ 在离临界点较远时可按下式计算。

$$f_i^{\ominus} = p_i^{\ominus}\varphi_i^{\ominus}\exp\left[\frac{V_i^L(p-p_i^{\ominus})}{RT}\right] \tag{1-18}$$

式中 $p_i^{\ominus}$——纯 i 组分的饱和蒸气压，kPa；

$\varphi_i^{\ominus}$——在系统温度及 $p_i^{\ominus}$ 下的逸度系数；

V_i^L——液态 i 的千摩尔体积，$m^3/kmol$。

逸度系数 $\hat{\varphi}_i^L$、$\hat{\varphi}_i^G$ 或 $\varphi_i^{\ominus}$ 可用气体状态方程如维里方程、R-K 方程（或 S-R-K 方程）、B-W-R 方程计算，也可通过对比压力 p_r（$p_r=p/p_c$，p_c 为临界压力）与对比温度 T_r（$T_r=T/T_c$，T_c 为临界温度，K）由图 1-7 求得。

活度系数 γ_i 与溶质、溶剂的物性、温度、浓度有关。计算活度系数的方法有多种，如 van Laar 方程、Margerles 方程、Wilson 方程、NRTL 方程和 UNIFAC 基团贡献模型等，可参考有关热力学书籍。由于活度系数的计算方法复杂以及数据不全，在实际中计算比较困难，只有在某些特定场合下才较易计算。

（1）理想溶液

理想溶液指溶液各组分间及各组分自身的分子作用力相等，凡各组分分子结构相近且相对分子质量相差不大的溶液，均接近理想溶液，此时活度系数 $\gamma \approx 1$。

$$\therefore \quad K_i = \frac{f_i^{\ominus}}{p\varphi_i} \tag{1-19}$$

（2）低压下的理想溶液

在低压下，气体接近理想气体，$\varphi_i \approx 1$，$f_i^{\ominus}$ 即纯液体的饱和蒸气压 $p_i^{\ominus}$。

$$\therefore \quad K_i = p_i^{\ominus}/p \tag{1-20}$$

【例 1-1】 计算乙烷 20℃、压力 2MPa 下在其同系物中溶解时的 K_i（m）值。

解 查知乙烷的临界温度 $T_c=305.1K$，临界压力为 $p_c=4.9MPa$，20℃下乙烷的饱和蒸气压 $p^{\ominus}=3.9MPa$，液体乙烷的密度$\rho=350kg/m^3$。

$$T_r = \frac{273+20}{305.1} = 0.96 \quad p_r = \frac{2}{4.9} = 0.41$$

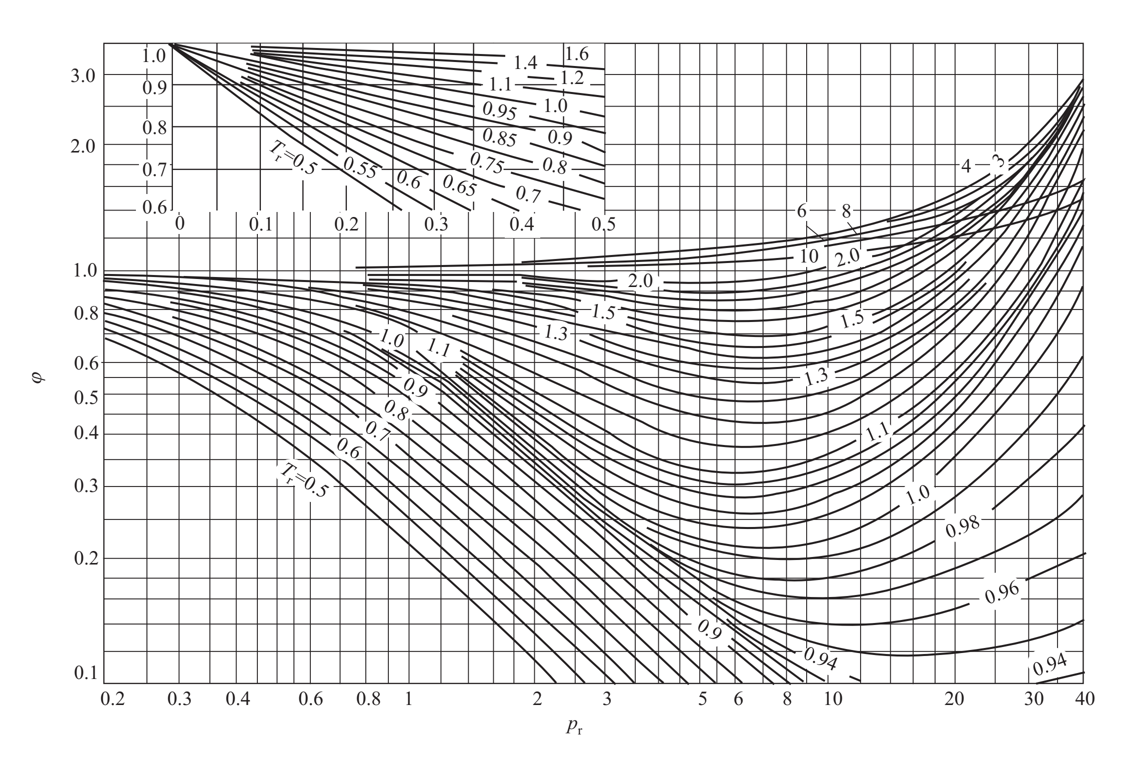


图 1-7　气体的逸度系数与对比温度和对比压力的关系

由图 1-7 得 $\varphi_i=0.82$，由此得系统压力下气态乙烷的逸度为

$$f_i=p\varphi_i=2\times0.82=1.64\mathrm{MPa}$$

在 293K，$p_i^\ominus=3.9\mathrm{MPa}$ 下，$T_r=0.96$，$p_r=3.9/4.9=0.8$，由图 1-7 查知 $\varphi_i^\ominus=0.67$，由式(1-18) 得

$$f_i^\ominus=3.9\times0.67\exp\left[\frac{V_i^{\mathrm{L}}(p-p_i^\ominus)}{RT}\right]$$

$$V_{\mathrm{L}i}=M_i/\rho_i=30/350\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}=0.0857\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}$$

$$f_i^\ominus=3.9\times0.67\exp\left[\frac{0.0857(2-3.9)\times10^3}{8.314\times293}\right]\mathrm{MPa}=2.44\mathrm{MPa}$$

由于乙烷在其同系物中接近理想溶液，故 $\gamma=1$

∴

$$K_i=m_i=\frac{f_i^\ominus}{p\varphi_i}=\frac{2.44}{2\times0.82}=1.49$$

(3) 正规溶液中气体的溶解度

正规溶液指混合时过剩体积和过剩熵可以忽略的溶液。许多非极性溶液（如烃类溶液）接近于正规溶液。

气体在正规溶液中的溶解度 x_i 可用下式计算[10]

$$x_i=\frac{f_i^{\mathrm{G}}}{f_i^{\mathrm{L}}}\exp\left[\frac{-V_i^{\mathrm{L}}(\delta_i-\delta)^2\varphi^2}{RT}\right] \tag{1-21}$$

式中　δ——整个溶液的平均溶解度参数，$\delta=\sum\varphi_i\delta_i$；

δ_i——组分 i 的溶解度参数，见表 1-3 及文献 [14]；

φ_i——组分 i 的体积分数；

φ——溶剂的体积分数；

V_i^L——组分 i 的液体摩尔体积。

表 1-3　25℃时一些物质的液体体积和溶解度参数

物　质	V^L/（cm^3/mol）	δ/（J/cm^3）$^{1/2}$	物　质	V^L/（cm^3/mol）	δ/（J/cm^3）$^{1/2}$
气体溶剂			1-己烯	126.0	14.9
N_2	32.4	5.3	正辛烷	164.0	15.3
CO	32.1	6.4	正十六烷	294.0	15.3
O_2	33.0	8.2	环己烷	109.0	16.8
Ar	57.1	10.9	四氯化碳	97.0	17.6
CH_4	52.0	11.6	乙苯	123.0	18.0
CO_2	55.0	12.3	甲苯	107.0	18.2
Kr	65.0	13.1	苯	89.0	18.8
C_2H_4	65.0	13.5	苯乙烯	116.0	19.0
C_2H_6	70.0	13.8	四氯乙烯	103.0	19.0
Rn	70.0	18.1	二硫化碳	61.0	20.5
Cl_2	74.0	17.8	溴	51.0	23.5
液体溶剂			间二甲苯	123.4	18.2
水	18.1	48.11	氯代苯	102.2	19.8
全氟正庚烷	226.0	12.3	硝基苯	102.7	22.1
新戊烷	122.0	12.7	甲醇	40.7	29.6
异戊烷	117.0	13.4	乙醇	58.7	26.1
正戊烷	116.0	14.5	丙酮	74.0	19.7
正己烷	132.0	14.9	二甲基亚砜	71.3	24.5

注：更完全数据参见参考文献［14］。

1.2.5　温度与压力对平衡系数的影响

（1）压力对亨利系数的影响可用 Krichevsky-Kasarnovsky 方程表示[1,2]。

$$\ln\frac{f_i^G}{x_i}=\ln H_i+\frac{\overline{V}_i(p-p_s^{\ominus})}{RT} \tag{1-22}$$

式中　$p_s^{\ominus}$——纯溶剂 s 的蒸气压；

$\overline{V}_i$——i 溶质在无限稀释溶液中的偏摩尔体积，见表 1-4。

表 1-4　气体对水的修正亨利系数与偏摩尔体积

温度	甲烷[19]		乙烷[19]		丙烷[19]		氢[20]		氮[20]	
t/℃	H	$\overline{V}_i$	H	$\overline{V}_i$	H	$\overline{V}_i$	H	$\overline{V}_i$	H	$\overline{V}_i$
0	—	—	—	—	—	—	563.88	20.0	—	—
25	—	—	—	—	—	—	700.30	19.5	846.42	32.8
40	477.84	36.0	421.97	53.0	500.36	75.8	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	752.29	19.6	1081.64	33.4
60	569.22	37.8	570.54	53.0	689.10	77.5	—	—	—	—
80	622.71	39.3	652.05	54.1	817.12	81.2	—	—	—	—
100	629.92	40.5	667.24	56.5	873.54	82.0	668.32	21.4	1135.23	36.2
120	593.31	41.4	629.92	60.0	853.66	80.0	—	—	—	—
140	534.91	41.9	561.41	63.8	780.34	74.3	—			—
160	472.37	42.1	486.72	65.1	695.48	57.8	—	—	—	—

注：H，kPa；摩尔分数，$\overline{V}_i$，cm^3/mol；使用压强范围：甲烷、乙烷是 68.9MPa，丙烷是 20.67MPa，H_2、N_2 是 10.1MPa。

(2) 温度对亨利系数的影响可用下式表示[9]。

$$\frac{\mathrm{d}\ln H_i}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)}=\frac{\Delta H_i}{R} \tag{1-23}$$

式中 ΔH_i——i 组分溶解时的焓变（微分溶解热），kJ/kmol；

T——温度，K；

R——气体常数 [8.314kJ/(kmol·K)]。

在较低温度下，多数气体在水中溶解时为放热过程，因此温度升高，亨利系数 H 增加，溶解度降低。但在高温（>150℃）时则相反。甲烷、氢、氮在液氨或甲醇中溶解时也是吸热过程。

温度对亨利系数的影响有时亦用半经验式表示[10]。

$$\lg H_i=a_i+b_i\lg T+\frac{c_i}{T} \tag{1-24}$$

式中，H_i 单位为 atm；T 单位为 K；a_i、b_i、c_i 为实验得出的系数，表 1-5 给出了一些气体在水为溶剂时的系数值。

表 1-5 以水为溶剂时，某些气体的亨利系数之温度系数

$\left(\lg H=a+b\lg T+\frac{c}{T},\ H/\mathrm{atm}\right)$

气体	a	b	c	使用温度范围/℃	气体	a	b	c	使用温度范围/℃
He	44.4273	−13.4708	−1769.9619	0～75	CH_4	78.7884	−24.6846	−3904.1497	0～100
H_2	38.6346	−11.3865	−1673.4548	0～100	C_2H_6	103.8508	−32.9747	−5300.9020	0～100
N_2	70.2152	−21.7907	−3386.6695	0～100	C_2H_4	93.3551	−29.7029	−4710.5959	0～30
空气	70.7473	−21.9781	−3431.2469	0～100	C_2H_2	84.9361	−27.6420	−4297.0626	0～30
O_2	68.8611	−21.3599	−3389.7068	0～100	CO_2	60.2702	−18.4217	−3421.1115	0～60
CO	72.5827	−22.6479	−3511.9668	0～100	H_2S	54.1419	−16.9588	−3113.1463	0～100

【例 1-2】 已知 0℃时 CO_2 在水中溶解时的 $H=73.8$MPa，0～30℃积分溶解热 $\Delta H=-21.6\times10^3$kJ/kmol，求 30℃时 CO_2 在水中的亨利系数 $H_{30℃}$。

解 由式(1-23) 积分得

$$\ln\frac{H_{30℃}}{H_{0℃}}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{273+30}-\frac{1}{273}\right)$$

$$H_{30℃}=73.8\exp\left[\frac{-21.6\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{273}\right)\right]=189.35\mathrm{MPa}$$

实验值 $H_{30℃}=188$MPa

又由式(1-24) 及表 1-5 中 CO_2 数据算出 CO_2 在水中的亨利系数：$H_{0℃}=729.26$atm$=73.893$MPa；$H_{30℃}=1856.26$atm$=188.09$MPa。

1.2.6 气体在电解质或非电解质水溶液中的溶解度

1.2.6.1 气体在电解质水溶液中的溶解度

水溶液中存在电解质，则气体在其中的溶解度较纯水为小，这种现象称“盐效应”，Setehcnow 推荐用下式计算。

$$\lg\left(\frac{c}{c_{\mathrm{w}}}\right)=\lg\left(\frac{H_{\mathrm{w}}}{H}\right)=-k_{\mathrm{s}}I \tag{1-25}$$

式中　c——气体在电解质水溶液中的溶解度，$kmol/m^3$；

c_w——气体在纯水中的溶解度，$kmol/m^3$；

H——电解质水溶液中的亨利系数，$kPa \cdot m^3/kmol$；

H_w——纯水中的亨利系数，$kPa \cdot m^3/kmol$；

k_s——盐效应系数，$m^3/(kmol\text{-}ion)$ 与电解质种类和温度有关，van Krevelen 推荐

$$k_s = k_g + k_c + k_a \tag{1-26}$$

式中，k_g 为溶质气体值；k_c 为阳离子值；k_a 为阴离子值，见表 1-6～表 1-9。

I——电解质水溶液中的离子强度，$kion/m^3$。

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i Z_i^2$$

式中　c_i——水溶液中的离子浓度，$kion/m^3$；

Z_i——离子价数。

表 1-6　k_g 值　　$m^3/(kmol\text{-}ion)$

物质	15℃	25℃	物质	15℃	25℃
H_2	−0.008	−0.002	H_2S	—	−0.033
O_2	0.034	0.022	NH_3	—	−0.054
N_2O	0.003	0.000	C_2H_4	—	−0.009
CO_2	−0.010	−0.019	SO_2	—	−0.103

表 1-7　k_g 值[5]　　$m^3/(kmol\text{-}ion)$

温度/℃	CO_2	Cl_2	温度/℃	CO_2	Cl_2
0	−0.007	—	30	—	−0.0247
15	−0.010	—	40	−0.025	−0.0296
20	—	−0.00145	50	−0.029	−0.0357
25	−0.019	—	60	−0.015	—

表 1-8　k_c 值　　$m^3/(kmol\text{-}ion)$

物质	k_c^+	物质	k_c^+	物质	k_c^+
H^+	0.000	Zn^{2+}	0.048	Fe^{2+}	0.049
NH_4^+	0.028	Ca^{2+}	0.053	Co^{2+}	0.058
K^+	0.074	Ba^{2+}	0.060	Ni^{2+}	0.059
Na^+	0.001	Mn^{2+}	0.046	Fe^{3+}	0.014
Mg^{2+}	0.050			CO_2	0.091

表 1-9　k_a 值[5]　　$m^3/(kmol\text{-}ion)$

物质	k_a	物质	k_a
NO_3-	0.001	OH^-	0.066
I^-	0.005	HCO_3^-	0.119
Br^-	0.012	CO_3^{2-}	0.017
Cl^-	0.021	CO_2	0.022

当水中存在两种以上的电解质时，式(1-25) 右项应为各电解质单独存在时 kI 之和（即 $\sum k_i I_i$）。

【例 1-3】　试计算 25℃，分压 p=101.3kPa 的 CO_2 在 $1kmol/m^3$ Na_2SO_4 水溶液中的溶解度。

解　查知 CO_2 在 25℃纯水中的亨利系数 H=166MPa，则由式(1-2) 知

CO_2 在 $p_{CO_2}=101.3$kPa 时在纯水中的溶解度

$$x=p/H=101.3\times10^3/(166\times10^6)\text{mol/mol}=6.1\times10^{-4}\text{mol/mol}$$

将摩尔分数 x 换算成摩尔浓度 c（25℃时水的密度$\rho=997\text{kg/m}^3$）

$$c_w=\frac{997\times6.1\times10^{-4}}{44\times6.1\times10^{-4}+18\times(1-6.1\times10^{-4})}\text{kmol/m}^3=3.38\times10^{-2}\text{kmol/m}^3$$

1kmol/m³ Na_2SO_4 的离子强度 I

$$I=\frac{1}{2}(2\times1^2+1\times2^2)\text{kmol-ion/m}^3=3\text{kmol-ion/m}^3$$

查表 1-6～表 1-9 得

$k_g=-0.019$，$k_c=0.091$，$k_a=0.022$

$$k_s=k_g+k_c+k_a=(-0.019+0.091+0.022)\text{kmol-ion/m}^3=0.094\text{m}^3/\text{kmol-ion}$$

由式(1-25) 得 $\lg(c/c_w)=-0.094\times3=-0.282$

$$c=3.38\times10^{-2}\times10^{-0.282}\text{kmol/m}^3=1.77\times10^{-2}\text{kmol/m}^3$$

此值与文献值相近。

1.2.6.2　气体在非电解质水溶液中的溶解度

非电解质在水中的浓度在 2kmol/m³ 以下时

$$\lg\left(\frac{c}{c_w}\right)=\lg\left(\frac{H_w}{H}\right)=-k_s'c_s \tag{1-27}$$

式中　c_w——非电解质在水溶液中的浓度，kmol/m³；

k_s'——盐效应系数，m³/kmol，仅与非电解质有关，与溶解的气体及温度无关。

表 1-10 为一些非电解质的 k_s'，其值随其分子量的增加而增加。

表 1-10　非电解质的 k_s'　　m³/kmol

非电解质	乙醇	尿素	甘油	含水二氯乙醛	葡萄糖	砂糖
分子量	46	60	92	165	180	342
k_s'	0.015	0.015	0.035	0.035	0.085	0.150

既有电解质又有非电解质时可将式(1-25)、式(1-27) 叠加。

1.2.7　化学吸收的相平衡

在化学吸收和解吸中，必须考虑化学反应对相平衡的影响。设溶解气体 A 与液相中 B 发生可逆反应，则相平衡与化学平衡可表示为

$$\begin{array}{l}\text{A}_{(气)}\\ \Updownarrow(相平衡)\\ a\text{A}_{(液)}+b\text{B}_{(液)}\underset{(化学平衡)}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}}m\text{M}_{(液)}+n\text{N}_{(液)}\end{array}$$

化学平衡常数
$$k_a=\frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b}=\frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b}\cdot\frac{\gamma_M^m\gamma_N^n}{\gamma_A^a\gamma_B^b} \tag{1-28}$$

$$a_i=c_i\gamma_i$$

式中　a_i——i 组分活度；

c_i——i 组分的浓度；

γ_i——i 组分的活度系数；

a、b、m、n——组分的化学计量系数。

令
$$\frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}=K_\gamma,\ 则\ K'=\frac{k_a}{K_\gamma}=\frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} \tag{1-29}$$

亨利定律适用于游离态（即溶解而未反应）的 A

$$f_A=H'_A c_A=H'_A\left(\frac{c_M^m c_N^n}{K' c_B^b}\right)^{1/a} \tag{1-30}$$

对理想气体
$$f_A=p_A=H'\left(\frac{c_M^m c_N^n}{K' c_B^b}\right)^{1/a} \tag{1-31}$$

式(1-28)～式(1-30) 为化学吸收通式，常见的有以下几种具体情况。

(1) 被吸收组分与溶剂反应（如氨溶于水）

$$\mathrm{A}_{(气)}$$
$$\Updownarrow$$
$$\mathrm{A}_{(液)}+\mathrm{B}_{(溶剂)}\rightleftharpoons \mathrm{M}_{(液)}$$

$$c_A^{\ominus}=c_A+c_M$$

$$K'=\frac{c_M}{c_A c_B}=\frac{c_A^{\ominus}-c_A}{c_A c_B}$$

$$c_A=\frac{c_A^{\ominus}}{1+K' c_B}$$

∴
$$p_A=H'_A c_A=H'_A\frac{c_A^{\ominus}}{1+K' c_B} \tag{1-32}$$

式中 $c_A^{\ominus}$——溶于液相的 A 组分总浓度，$kmol/m^3$；

c_A，c_M——分别为游离态和化合态的 A 组分浓度。

(2) 被吸收组分在溶液中离解（SO_2 溶于水）

$$\mathrm{A}_{(气)}$$
$$\Updownarrow$$
$$\mathrm{A}_{(液)}\overset{K_1}{\rightleftharpoons}\mathrm{M}^{+}+\mathrm{N}^{-}$$

离解平衡常数 $K_1=\dfrac{c_{M^+} c_{N^-}}{c_A}$

在溶液中相同离子浓度≈0，则 $c_{M^+}=c_{N^-}$

∴
$$c_{M^+}=\sqrt{K_1 c_A}$$

$$c_A^{\ominus}=c_A+c_{M^+}=c_A+\sqrt{K c_A}$$

由 $p_A=H'_A c_A$　　∴
$$c_A^{\ominus}=\frac{p_A}{H'_B}+\sqrt{\frac{K_1 p_A}{H'_A}} \tag{1-33}$$

一些弱电解质在水中的亨利系数与离解常数可按下式计算。

$$\ln(H/H_0)=A_H(1-T_0/\mathrm{T})+B_H\ln(T/T_0)+C_H(T/T_0-1) \tag{1-34}$$

$$\ln(K/K_0)=A_K(1-T_0/T)+B_K\ln(T/T_0)+C_K(T/T_0-1) \tag{1-35}$$

其中，$T_0=298.15K$；H_0、K_0 为 T_0 时的 H、K 值；A_H、B_H、C_H、A_K、B_K、C_K 为系数，见表 1-11 及表 1-12。

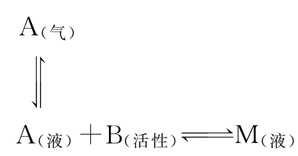
表 1-11　某些气体在水中溶解时的亨利系数

气体	H_0/(kPa·kg/mol)	A_H	B_H	C_H	温度范围/K
NH_3	1.66	0.52843	28.100	−14.677	273～423
CO_2	2900	22.771	−11.452	−3.117	273～573
H_2S	987	44.396	−55.055	17.759	273～423
SO_2	81.9	18.711	−8.7615	0.000	273～373
HCN	8.79	164.58	−241.82	93.921	283～413

表 1-12　弱电解质在水中的离解常数 *K*

项　　目	K_0	A_K	B_K	C_K	温度范围/K
NH_3	1.760×10^{-4}	11.188	1.4971	−11.048	273～498
CO_2	4.380×10^{-7}	40.557	−36.782	0	273～498
HCO_3^-	4.650×10^{-11}	41.696	−35.482	0	273～498
H_2S	9.920×10^{-8}	43.587	−33.541	0	273～423
HS^-	1.004×10^{-14}				273～423
SO_2	1.310×10^{-2}	−2.1378	0	−4.512	273～323
HCN	6.080×10^{-10}	33.358	0	−14.782	273～423
H_2O	1.004×10^{-14}	45.098	−22.477	0	273～498
HSO_3^-	1.020×10^{-7}				291

(3) 被吸收组分与溶剂中的活性物质起反应



若 B 的起始浓度为 $c_B^\ominus$，平衡时 B 的转化率 $R=c_M/c_B^\ominus$，则溶液中剩余的 B 浓度 $c_B=c_B^\ominus(1-R)$，平衡常数为

$$K'=\frac{c_M}{c_A c_B}=\frac{R}{c_A(1-R)} \tag{1-36}$$

亨利定律

$$p_A=H'_A c_A=\frac{H'_A R}{K'(1-R)} \tag{1-37}$$

$$c_A^\ominus=c_A+Rc_B^\ominus=\frac{p_A}{H'_A}+c_B^\ominus\frac{\alpha p_A}{1+\alpha p_A} \tag{1-38}$$

其中　　$\alpha=K'/H'_A$，　(kPa·m³)/kmol

当物理吸收可忽略时，

$$c_A^\ominus=c_B^\ominus\frac{\alpha p_A}{1+\alpha p_A} \tag{1-39}$$

【例 1-4】 试计算 $t=10℃$，分压为 5atm 的 CO 在 Cu^+ 2kmol/m³ 的醋酸铜氨溶液中的溶解度。

解　吸收反应

$$\begin{array}{l} CO_{(气)} \\ \quad\Updownarrow \\ CO_{(液)}+Cu(NH_3)_2^+ + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2CO^+ \end{array}$$

当溶液中游离 NH_3 浓度较高时，可视为常数，且 CO 物理溶解可忽略。则式(1-39)可用。实验测得含 Cu^+ 2.011 kmol/m³ 的铜氨液吸收 CO 的 α 值如表 1-13 所示。

表 1-13　铜氨液吸收 CO 的 α 值

温度/℃	0	5	10	15	20	25	30
α	3.350	2.800	1.758	1.300	0.920	0.660	0.450

则
$$c_{CO}=c_{CO}^{\ominus}\frac{\alpha p_{CO}}{1+\alpha p_{CO}}=2\times\frac{1.758\times5}{1+1.758\times5}$$
$$=1.796\text{kmol/m}^3=40.20\text{m}^3/\text{m}^3\ \text{溶液(标态)}$$

1.2.8　若干体系的气液平衡数据

（1）一些气体在水中的亨利系数 H（atm）

见图 1-8。

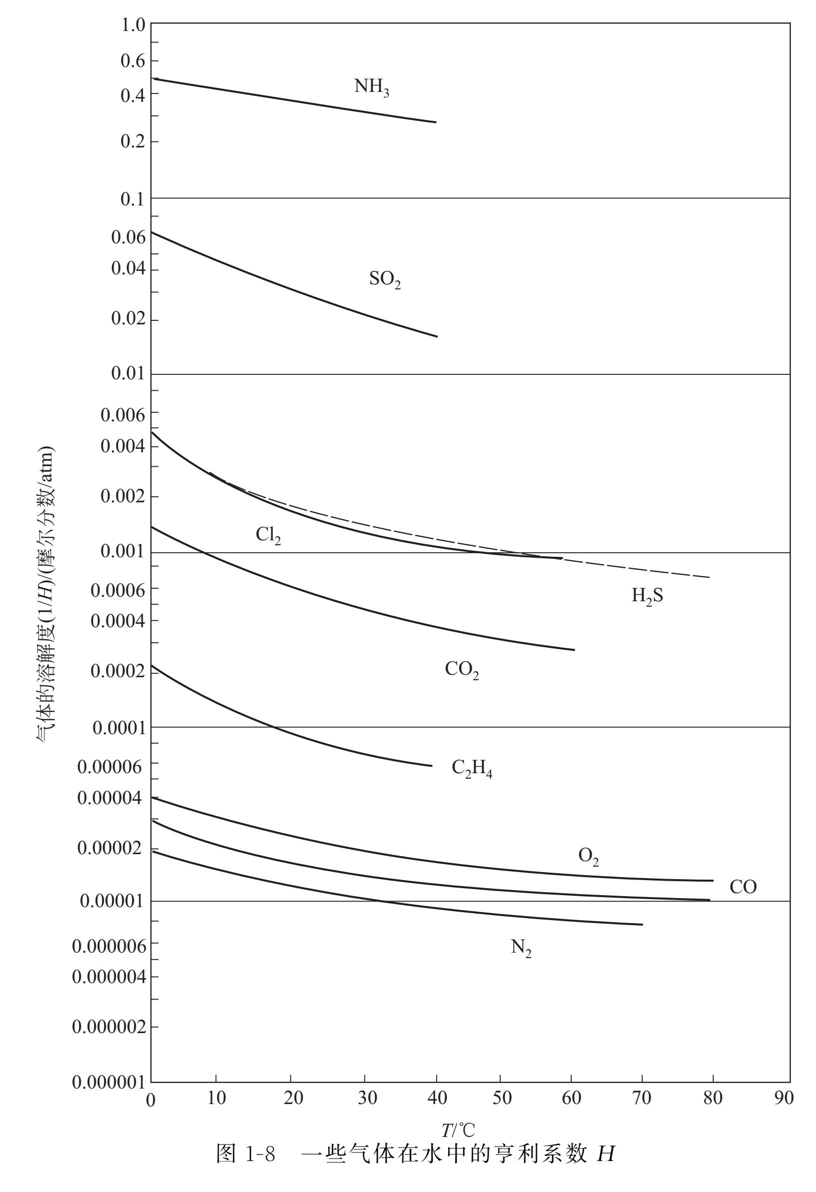


图 1-8　一些气体在水中的亨利系数 H

（2）一些气体在水中的溶解度[12]见表 1-14，其中溶解度 x（摩尔分数）与温度 T（K）的关系见式(1-40)。

$$\ln x = A + B/T^* + C\ln T^* \tag{1-40}$$

其中 $T^* = T(\mathrm{K})/100$

所有 x 均为 $p=101.32\mathrm{kPa}$（1atm）下之值。

表 1-14　一些气体在水中的溶解度

气体	温度 T/K	溶解度 x	σ 为标准误差，ΔT 为温度范围
D_2 氘	283.15	$1.675\times10^{-5}\pm0.57\%$	
$M_r=4.0282$	288.15	$1.595\times10^{-5}\pm0.57\%$	
	293.15	$1.512\times10^{-5}\pm0.78\%$	$\Delta T=278.15\sim303.15$
	298.15	$1.460\times10^{-5}\pm0.52\%$	
	303.15	$1.395\times10^{-5}\pm0.37\%$	
He 氦	288.15	7.123×10^{-6}	$A=-41.4511$
$A_r=4.0026$	293.15	7.044×10^{-6}	$B=42.5962$
	298.15	6.997×10^{-6}	$C=14.0094$
	303.15	6.978×10^{-6}	$\sigma=\pm0.54\%$
	308.15	6.987×10^{-6}	$\Delta T=273.15\sim348.15$
Ne 氖	288.15	8.702×10^{-6}	$A=-52.8573$
$A_r=20.1797$	293.15	8.395×10^{-6}	$B=61.0494$
	298.15	8.152×10^{-6}	$C=18.9157$
	303.15	7.966×10^{-6}	$\sigma=\pm0.47\%$
	308.15	7.829×10^{-6}	$\Delta T=273.15\sim348.15$
Ar 氩	288.15	3.025×10^{-5}	$A=-57.6661$
$A_r=39.948$	293.15	2.748×10^{-5}	$B=74.7627$
	298.15	2.519×10^{-5}	$C=20.1398$
	303.15	2.328×10^{-5}	$\sigma=\pm0.26\%$
	308.15	2.169×10^{-5}	$\Delta T=273.15\sim348.15$
Kr 氪	288.15	5.696×10^{-5}	$A=-66.9928$
$A_r=83.80$	293.15	5.041×10^{-5}	$B=91.0166$
	298.15	4.512×10^{-5}	$C=24.2207$
	303.15	4.079×10^{-5}	$\sigma=\pm0.32\%$
	308.15	3.725×10^{-5}	$\Delta T=273.15\sim353.15$
Xe	288.15	10.519×10^{-5}	$A=-74.7398$
$A_r=131.29$	293.15	9.051×10^{-5}	$B=105.210$
	298.15	7.890×10^{-5}	$C=27.4664$
	303.15	6.961×10^{-5}	$\sigma=\pm0.35\%$
	308.15	6.212×10^{-5}	$\Delta T=273.15\sim348.15$
^{222}Rn	288.15	2.299×10^{-4}	$A=-90.5481$
$A_r=222$	293.15	1.945×10^{-4}	$B=130.026$
	298.15	1.671×10^{-4}	$C=35.0047$
	303.15	1.457×10^{-4}	$\sigma=\pm1.02\%$
	308.15	1.288×10^{-4}	$\Delta T=273.15\sim373.15$

注：其余 O_2、H_2、H_2S、SO_2、Cl_2、Cl_2O、ClO_2 等见文献［12］。

（3）氧在电解质水溶液中的溶解度[12]

氧在某些电解质水溶液中的溶解度见表 1-15。此时溶解度以 Bunsen 系数 α 表示，α 定义为单位体积溶剂所溶解的气体体积换算到标准状态 STP（1atm，0℃），所有数据 $T=310.2\mathrm{K}$，$p=1\mathrm{atm}$。

表 1-15　氧在一些电解质水溶液中的溶解度

电解质	浓度/(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$	电解质	浓度/(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$	电解质	浓度/(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$
HCl	2.005	211±4		2.126	91±1		0.493	190±3
	3.050	198±7		2.879	64±2		0.762	176±3
	3.910	191±4	$MnCl_2$	0.840	159±2		0.816	174±2
	4.000	185±2		1.230	134±3		1.017	164±4
$AlCl_3$	0.501	173±1		1.756	106±2		1.069	158±3
	0.745	144±3		2.127	88±1		1.250	154±1
	1.006	119±2	NaCl	1.001	177±4		1.460	149±1
	1.081	113±3		1.265	164±8		1.939	132±3
	2.009	63±3		1.503	152±2		2.005	132±2
	2.503	41±2		2.016	130±3		2.959	108±2
$BaCl_2$	0.507	178±3		2.989	100±2	HNO_3	1.000	236±4
	0.997	131±2		3.030	98±3		2.000	230±2
	0.509	96±2		4.017	71±2		4.000	221±4
$CaCl_2$	0.494	184±2	$CdCl_2$	0.260	213±4	$Al(NO_3)_3$	0.308	202±5
	0.747	162±2		0.479	196±1		0.602	171±3
	0.987	144±1		0.505	194±3		1.095	127±7
	1.021	141±1		0.523	193±3	$Ba(NO_3)_2$	0.158	222±3
	1.421	110±2		0.747	179±3		0.298	207±4
	1.490	107±1		0.760	178±2	$Ca(NO_3)_2$	0.497	195±4
	2.985	51±2		0.966	164±1		0.990	155±6
	3.557	37±1		0.997	163±2		1.961	101±3
	3.894	34±1		1.025	161±3	$Cd(NO_3)_2$	0.551	194±5
	4.477	23±1		1.046	164±3		0.740	181±3
$CuCl_2$	1.517	124±1		1.264	149±3		1.548	133±2
$FeCl_3$	0.500	186±3		1.457	141±3		2.046	110±3
	1.016	148±2		1.491	141±3	$Ce(NO_3)_2$	0.997	137±3
	2.064	84±7		1.503	138±3	$COCl_2$	0.749	162±2
KCl	0.503	208±1		1.922	120±1		0.993	144±3
	1.002	178±2		1.996	116±2		1.494	114±2
	1.502	158±5		2.041	116±2	CsCl	0.515	212±5
	1.992	134±3		2.029	115±1		1.001	192±2
	2.976	105±1	$CeCl_3$	0.498	159±7		1.028	187±4
$LaCl_3$	0.514	162±2		0.979	111±2		1.505	170±3
	0.992	112±1		1.974	51±1		1.993	152±3
	1.993	50±1		2.462	33±4		2.203	138±2
	2.478	37±2	$CoCl_2$	0.501	184±2		2.517	132±3
LiCl	0.985	194±4	NH_4Cl	1.002	200±3		3.002	119±2
	1.069	189±8		2.008	172±1		3.382	105±1
	1.482	174±6		2.215	160±1		4.003	97±1
	1.993	159±7		3.001	144±2		4.028	98±1
	2.336	159±3	$NiCl_2$	0.744	167±2		5.003	78±2
	3.978	109±3		0.991	145±1		6.003	64±2
$MgCl_2$	0.503	190±3		1.490	117±2		6.122	60±2
	0.523	187±4	RbCl	0.990	187±3	$CuCl_2$	0.497	192±2
	0.982	153±1		1.014	184±7		0.519	189±1
	0.998	149±3		1.359	166±2		0.763	169±1
	1.463	120±2		1.984	143±1		0.994	155±1
	1.592	113±2		2.957	112±2		1.002	156±1
	1.745	106±3	$ZnCl_2$	0.250	213±7		1.499	122±1

续表

电解质	浓度 /(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$	电解质	浓度 /(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$	电解质	浓度 /(mol/dm³)	$\alpha\times10^4$
$Ce(NO_3)_2$	1.862	85±2		0.613	188±3		2.227	69±2
	2.952	50±3		0.987	160±1	$LiNO_3$	0.955	201±4
$Co(NO_3)_2$	0.502	194±4		1.267	144±1		1.916	169±4
	0.753	177±4	$Fe(NO_3)_3$	0.498	189±5		2.070	164±3
	1.002	157±2		0.739	169±1		2.869	140±3
	1.487	126±2		0.999	147±3	$Mg(NO_3)_2$	0.861	173±6
$CsNO_3$	0.314	226±2		1.037	147±1		0.992	162±2
	0.325	228±2	KNO_3	0.746	201±1		1.663	124±2
	0.615	215±2		1.013	191±3		2.238	99±3
	0.624	209±1		1.510	169±2	$Mn(NO_3)_2$	0.506	198±2
	0.930	198±2		1.852	161±6		1.011	161±3
$Cu(NO_3)_2$	0.298	213±5	$La(NO_3)_3$	0.493	184±2		1.482	132±5
	0.497	198±1		0.966	141±2		1.936	112±1

注：其余电解质如 $NaNO_3$、NH_4NO_3、H_2SO_4、$CuSO_4$ 等见文献 [12]。

（4）一些烃类在水中的溶解度[13]（见图 1-9～图 1-15）

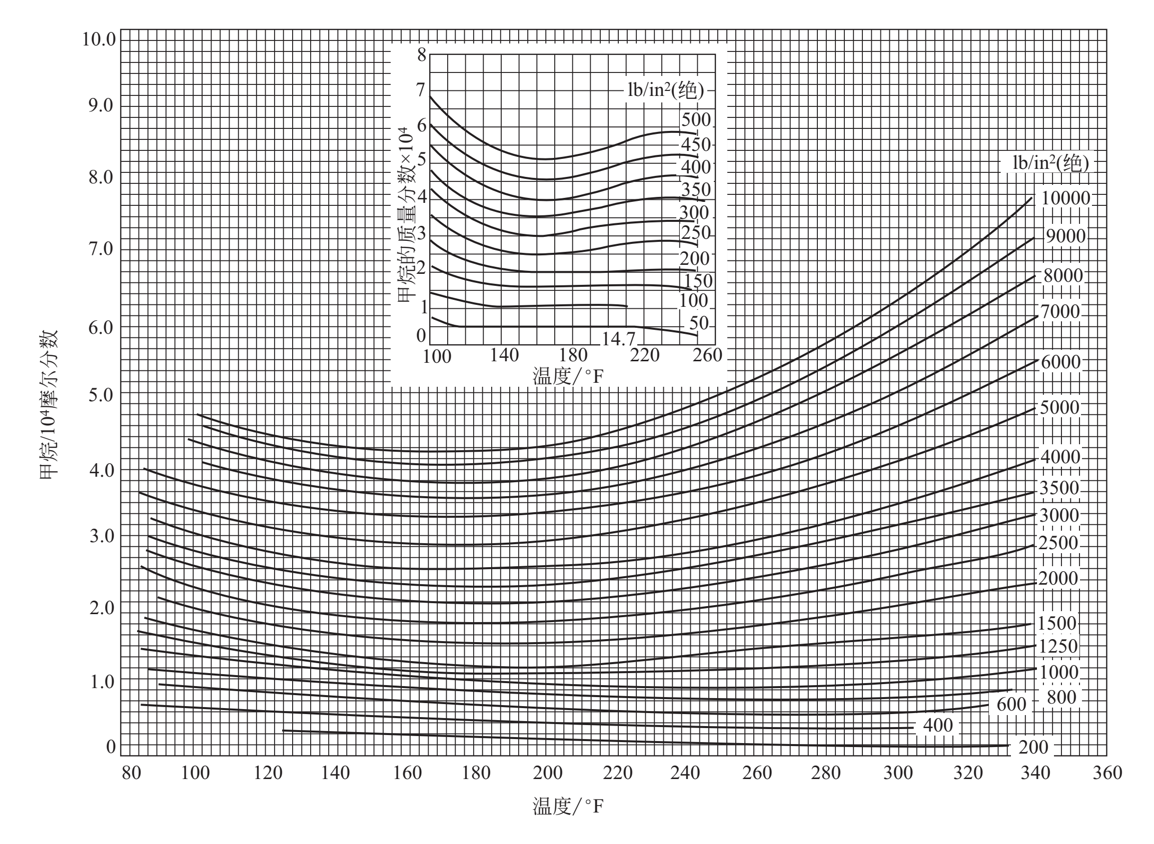


图 1-9　甲烷在水中的溶解度［其中℃＝（℉－32）×5/9，

1lb/in² ＝6894.8Pa＝0.068atm］

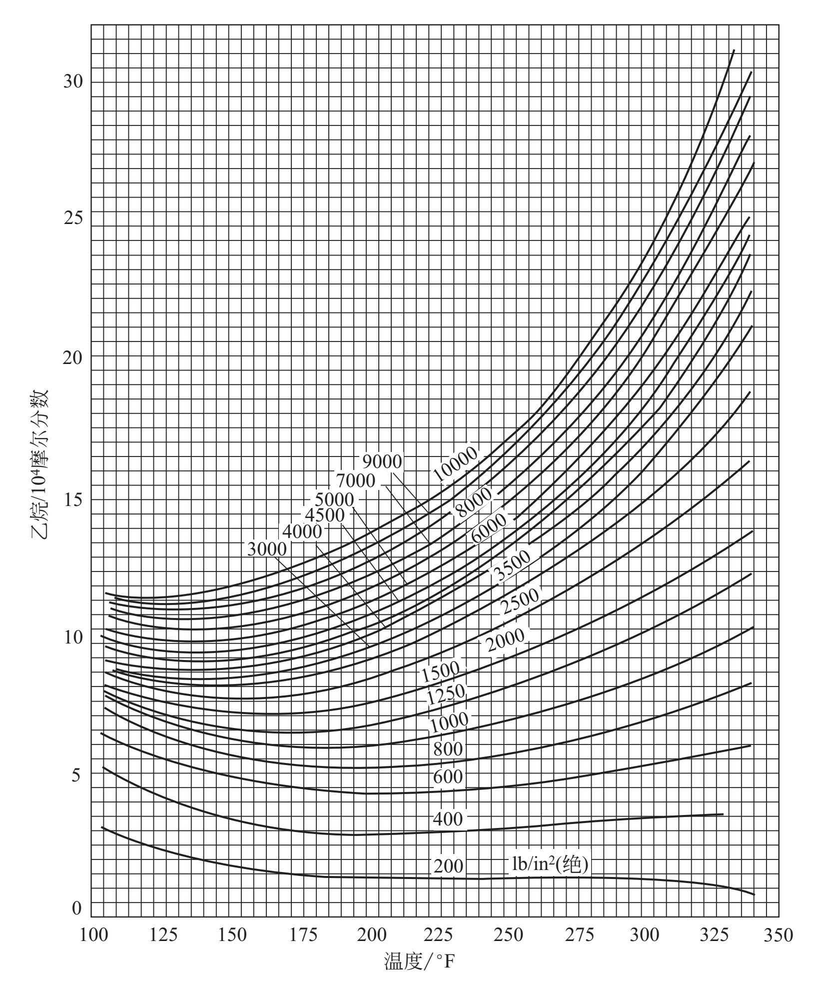


图 1-10　乙烷在水中的溶解度

（5）氢在芳香烃类中的溶解度 x（摩尔分数）[15]（见表 1-16）

表 1-16　氢在一些芳香烃类中的溶解度

x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa
	苯 323.2K				萘 423.2K		
0.0123	4.07	0.0290	9.80	0.0166	4.29	0.0385	9.95
0.0138	4.56	0.0351	11.97	0.0189	4.84	0.0470	12.46
0.0245	8.22	0.0455	15.73	0.0273	7.06	0.0534	14.08
				0.0337	8.77	0.0567	15.21
	苯 373.2K				菲 383.2K		
0.0103	2.55	0.0316	7.57	0.0165	6.33	0.0398	13.78
0.0173	4.15	0.0477	11.51	0.0228	8.85	0.0492	19.79
0.0233	5.60	0.0523	12.71	0.0328	12.83	0.0536	21.69
	苯 423.2K				菲 423.2K		
0.0207	4.05	0.0400	7.40	0.0187	5.89	0.0391	12.53
0.0254	4.85	0.0569	10.44	0.0226	7.14	0.0514	16.74
0.0381	7.07	0.0585	10.73	0.0354	11.31	0.0557	18.35
	萘 373.2K				芘 433.2K		
0.0157	5.29	0.0362	12.35	0.0158	5.17	0.0358	11.91
0.0165	5.50	0.0530	18.53	0.0185	6.05	0.0498	16.97
0.0346	11.80	0.0553	19.39	0.0325	10.80	0.0575	19.73

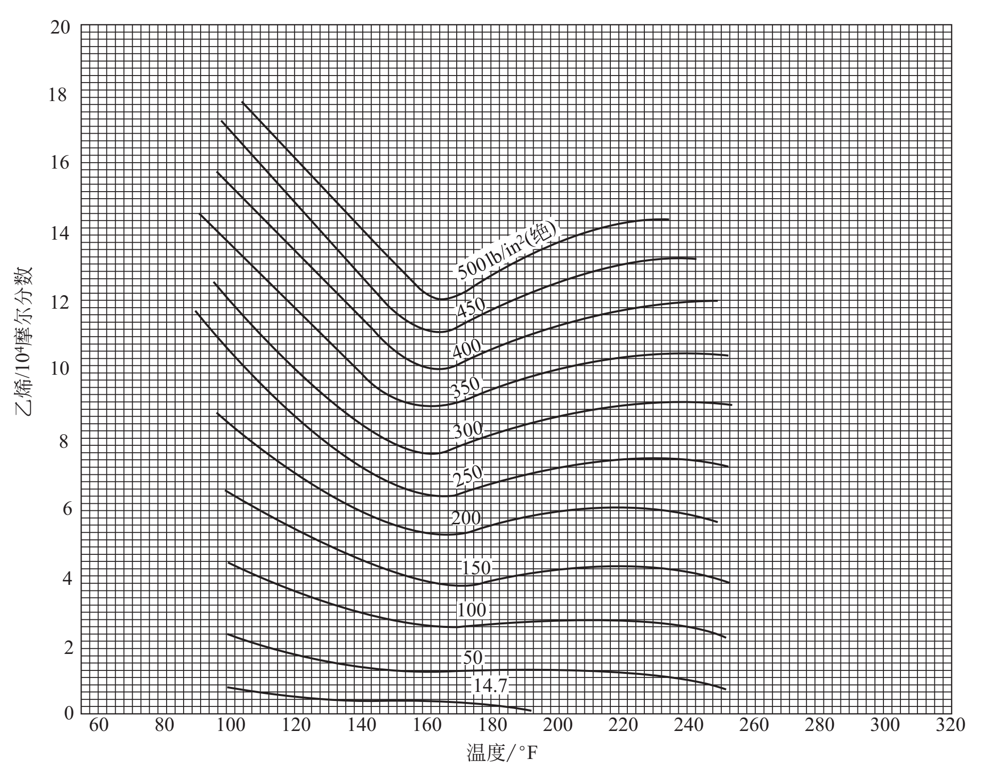


图 1-11　乙烯在水中的溶解度

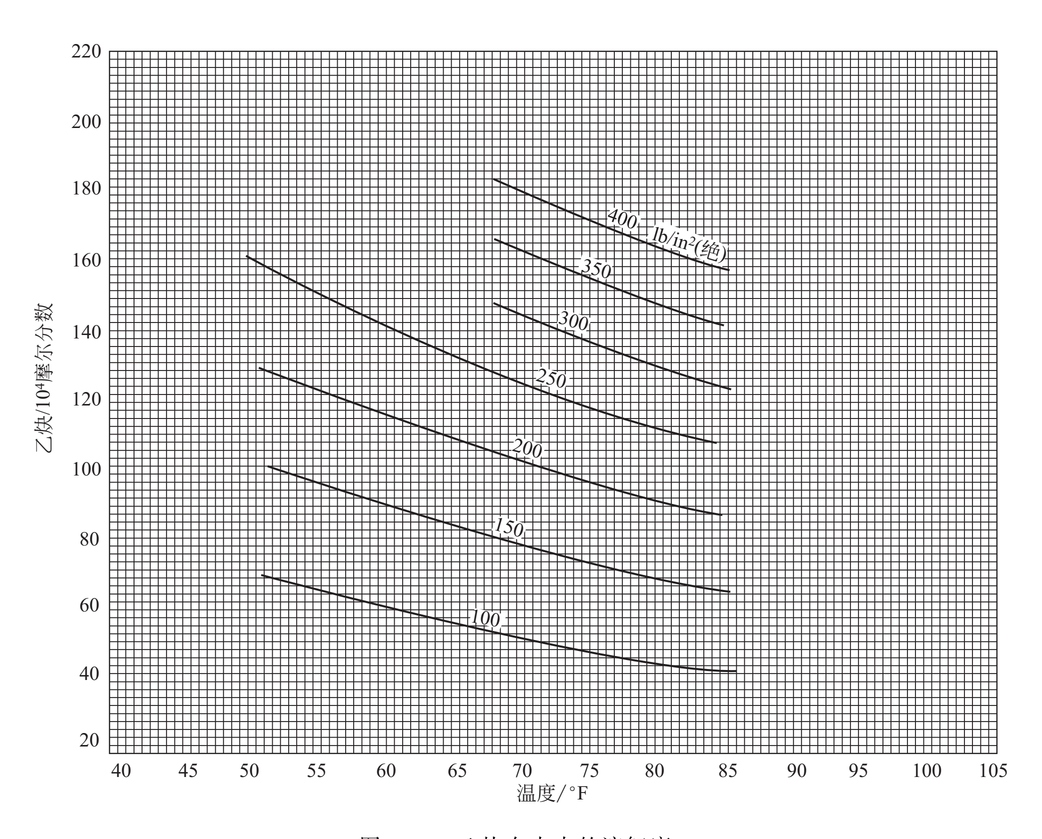


图 1-12　乙炔在水中的溶解度

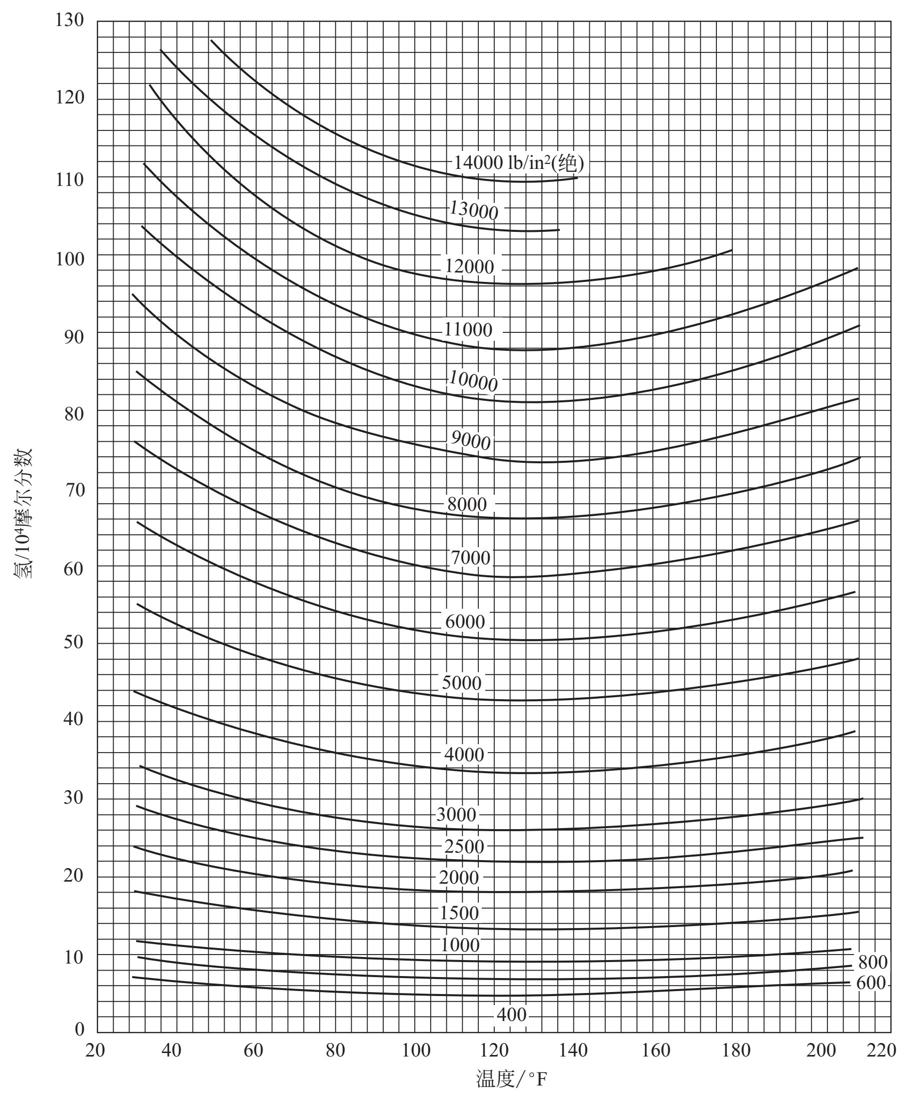


图 1-13　氢在水中的溶解度

（6）氢在一些溶剂中的亨利系数 H （MPa）[16] （见表 1-17）

表 1-17　氢在一些溶剂中的亨利系数

溶剂	溶质	温度/K	$H\times10^{-3}$/MPa	溶剂	溶质	温度/K	$H\times10^{-3}$/MPa
正辛烷	H_2	298	0.156	水	H_2	323	7.456
正辛烷	H_2	323	0.135	丙酮	H_2	298	0.365
乙醇	H_2	298	0.513	丙酮	H_2	323	0.292
乙醇	H_2	323	0.441	乙腈	H_2	298	0.545
水	H_2	298	7.036	乙腈	H_2	323	0.476

（7）氢在甲醇中的溶解度 x_{H_2} （摩尔分数）[17] ［见表 1-18(a)］

（8）氢在甲酸甲酯中的溶解度 x_{H_2} ［见表 1-18(b)］

（9）丙酮、甲醇、二氯甲烷、甲苯蒸气在硅油与导热油（paratherm）中溶解时的亨利系数 H $\left(H_i=\frac{c_i^V}{c_i^L};\ c_i^V;\ \text{mol/cm}^3,\ c_i^L;\ \text{mol/cm}^3\right)$[18] （见表 1-19）

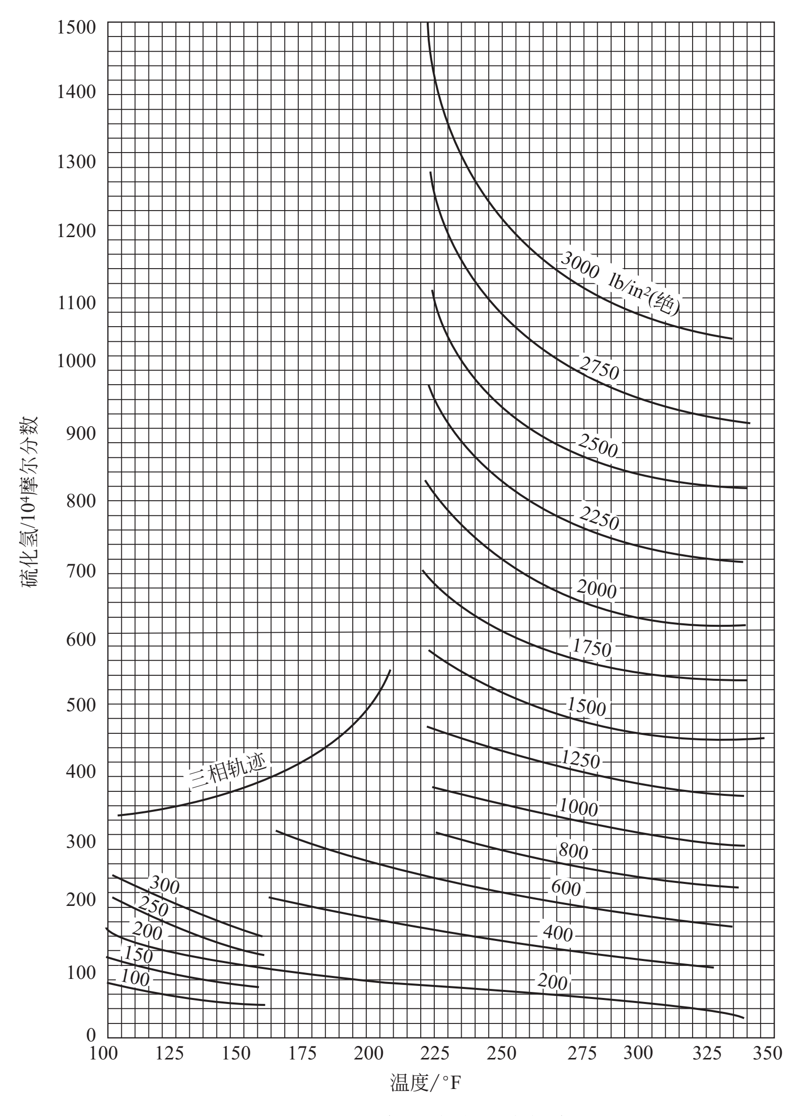


图 1-14　硫化氢在水中的溶解度

表 1-18(a)　氢在甲醇中的溶解度

p_{H_2}=(505.9−595.7)kPa			p_{H_2}=(914.8−1190.7)kPa			p_{H_2}=(1337.3−1658.5)kPa		
t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$	t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$	t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$
23.1	505.9	0.79	23.2	914.8	1.50	26.5	1337.3	2.12
30.5	516.6	0.92	30.8	936.2	1.59	29.0	1326.2	2.19
40.8	536.2	1.03	40.2	966.7	1.75	41.1	1406.8	2.49
50.1	549.7	1.13	49.7	995.5	1.93	50.3	1425.1	2.85
62.0	566.5	1.34	59.9	1024.0	2.15	60.5	1468.1	3.08
71.8	582.3	1.42	69.3	1056.3	2.35	70.3	1518.0	3.40
81.0	585.6	1.67	80.0	1088.5	2.62	79.9	1541.6	3.75
90.4	594.3	1.88	90.4	1135.9	2.74	90.3	1627.6	3.78
100.8	595.7	2.19	100.9	1141.5	3.27	100.9	1658.5	4.33
			109.8	1141.1	3.74			
			119.7	1190.7	3.76			
			129.1	1186.1	4.37			
			140.3	1071.2	6.34			

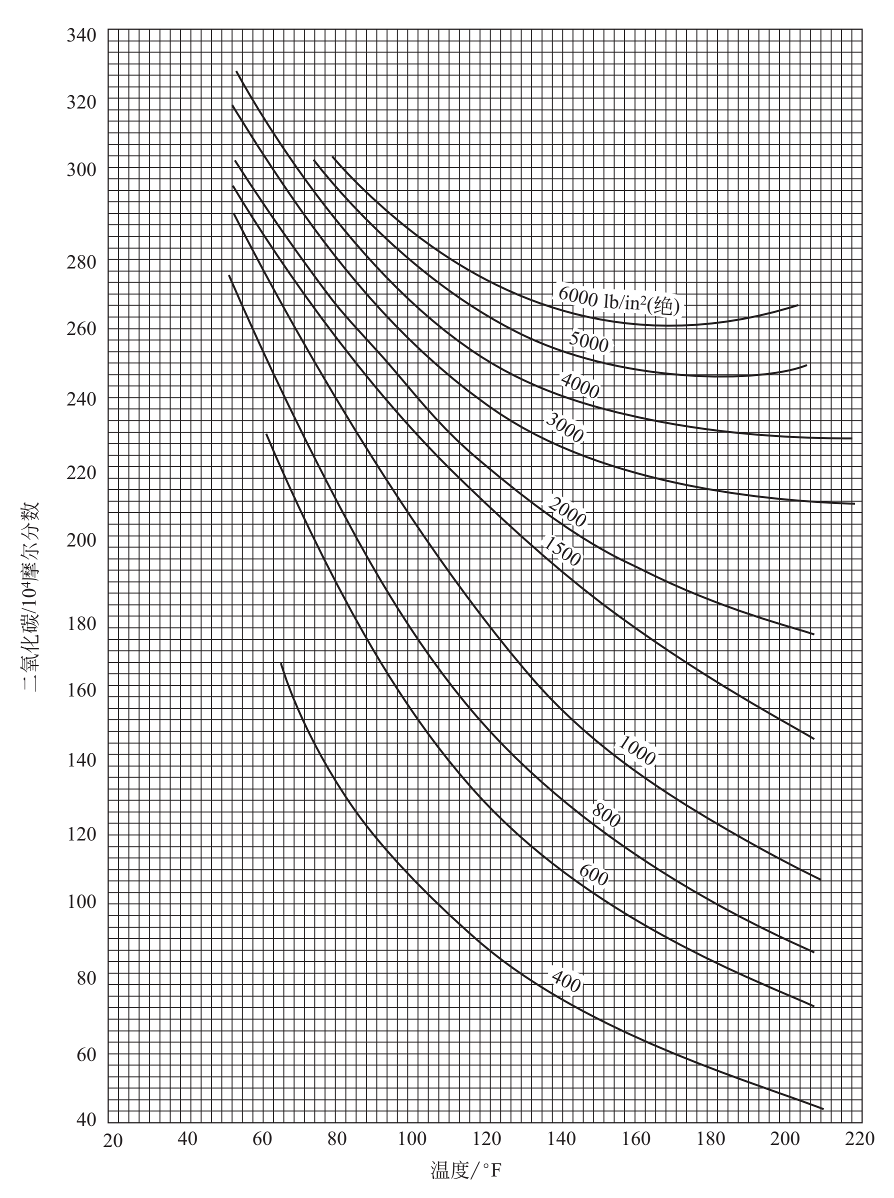


图 1-15　二氧化碳在水中的溶解度

表 1-18(b)　氢在甲酸甲酯中的溶解度

p_{H_2}=(479.3−541.9)kPa			p_{H_2}=(958.8−1175.0)kPa			p_{H_2}=(1375.7−1644.0)kPa		
t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$	t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$	t/℃	p_{H_2}/kPa	$10^3 x_{H_2}$
20.1	479.3	0.71	22.5	958.8	1.44	22.9	1375.7	2.50
30.9	492.8	0.92	31.6	984.7	1.85	30.6	1402.4	2.97
40.7	503.6	1.20	41.0	1013.4	2.22	40.7	1443.8	3.57
49.9	505.5	1.63	49.8	1025.1	2.80	50.0	1477.8	4.17
61.7	528.1	1.78	62.2	1066.3	3.27	59.6	1507.2	4.76
72.1	541.9	2.05	72.4	1099.9	3.70	69.6	1577.0	5.06
80.9	541.5	2.50	80.7	1094.5	4.57	80.8	1631.5	5.68
90.7	538.5	3.05	90.4	1156.4	4.38	90.7	1644.0	6.87
100.1	541.4	3.41	100.5	1175.0	5.11			

表 1-19　一些溶剂蒸气在硅油及导热油中的亨利系数

溶质＼溶剂	硅油		导热油	
	t/℃	H_i	t/℃	H_i
丙酮	25.6	1.92×10^{-2}	30.0	2.48×10^{-2}
	31.8	2.09×10^{-2}	44.8	3.11×10^{-2}
	37.8	2.74×10^{-2}	59.9	3.45×10^{-2}
	45.9	3.49×10^{-2}		
甲醇	25.6	6.27×10^{-2}	30.0	1.32×10^{-2}
	31.9	6.91×10^{-2}	40.0	1.44×10^{-2}
	37.9	7.11×10^{-2}	49.8	1.45×10^{-2}
	45.9	9.40×10^{-2}		
二氯甲烷	25.6	1.21×10^{-2}	30.0	1.48×10^{-2}
	31.8	1.44×10^{-2}	44.8	1.82×10^{-2}
	37.9	1.75×10^{-2}	59.8	2.28×10^{-2}
	45.9	2.05×10^{-2}		
甲苯	25.6	2.85×10^{-3}	30.0	5.67×10^{-3}
	31.8	3.33×10^{-3}	40.0	8.54×10^{-3}
	37.9	3.60×10^{-3}	49.8	1.06×10^{-2}
	45.8	4.82×10^{-3}	59.9	1.52×10^{-2}

（10）甲烷在芳香烃中的溶解度[19]（见表 1-20～表 1-23）

表 1-20　甲烷在苯中的溶解度 x_1（摩尔分数）

x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa
323.2K				0.0605	3.42	0.1522	8.48
0.0275	1.46	0.1191	6.40	0.0750	4.21	0.1642	9.14
0.0533	2.80	0.1341	7.23	423.2K			
0.0751	3.97	0.1493	8.11	0.0287	2.05	0.1032	5.92
0.1141	6.14	0.1665	9.09	0.0316	2.21	0.1147	6.52
373.2K				0.0552	3.42	0.1450	8.09
0.0289	1.73	0.0996	5.51	0.0736	4.38	0.1511	8.46
0.0389	2.26	0.1255	6.98				

表 1-21　甲烷在萘中的溶解度 x_1（摩尔分数）

x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa
373.2K				423.2K			
0.0245	1.96	0.0640	5.30	0.0243	1.94	0.0598	4.93
0.0302	2.40	0.0860	7.35	0.0309	2.48	0.0750	6.25
0.0503	4.06	0.1002	8.69	0.0446	3.64	0.0998	8.48

表 1-22　甲烷在菲中的溶解度 x_1（摩尔分数）

x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa
383.2K				423.2K			
0.0197	2.04	0.0600	6.73	0.0206	2.15	0.0595	4.93
0.0296	3.16	0.0714	8.17	0.0296	3.13	0.0742	6.25
0.0444	4.82	0.0898	10.71	0.0451	4.86	0.0902	8.48

表 1-23 甲烷在芘（pyrene）中的溶解度 x_1（摩尔分数）

x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa	x_1	p/MPa
	423.2K			0.0489	6.04	0.0855	11.30
0.0198	2.35	0.0699	8.97	0.0599	7.58		
0.0347	4.23	0.0751	9.71				

（11）乙烯在高碳烃中的溶解度[20]（见表 1-24～表 1-26）

表 1-24 乙烯在正二十碳烷（n-eicosane）中的溶解度 x（摩尔分数）

t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$	t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$
100.1	10.10	0.123	200.0	39.96	0.281
	20.06	0.228		49.91	0.335
	29.94	0.320	300.0	10.12	0.0659
	40.04	0.395		20.06	0.132
	49.95	0.456		29.95	0.190
200.0	10.18	0.0820		39.98	0.245
	20.03	0.155		49.93	0.296
	29.91	0.221			

表 1-25 乙烯在正二十八碳烷（n-octa cosane）中的溶解度

t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$	t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$
99.9	10.04	0.147	199.9	39.99	0.311
	20.06	0.255		49.89	0.369
	30.02	0.344	299.9	9.99	0.0804
	39.98	0.422		20.07	0.151
	49.94	0.488		30.01	0.214
199.9	10.03	0.0979		40.00	0.273
	20.00	0.181		49.98	0.321
	29.97	0.251			

表 1-26 乙烯在正三十六碳烷（n-hexatriacontane）中的溶解度

t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$	t/℃	p/atm	$x_{C_2H_4}$
100.1	10.13	0.172	199.9	40.01	0.352
	19.99	0.292		49.97	0.403
	29.97	0.393	300.1	10.10	0.0937
	39.97	0.467		20.07	0.177
	49.93	0.527		29.99	0.242
199.9	10.09	0.113		39.97	0.306
	20.06	0.205		50.01	0.361
	29.95	0.280			

（12）CO 在甲醇中的溶解度[21]（见表 1-27）

表 1-27 CO 在甲醇中的溶解度

p/kPa	$\times 10^4 x$/(mol/mol)	H/MPa	p/kPa	$\times 10^4 x$/(mol/mol)	H/MPa
73.5	3.13	234.6	631.2	23.97	263.3
145.9	6.03	242.1	868.5	32.87	264.2
338.3	13.17	256.8	1053.5	39.13	269.2
402.1	15.50	259.5	1256.4	46.67	269.2
465.3	17.86	260.5			

（13）H_2S 在一些溶剂中的亨利系数[22]（见表 1-28）

表 1-28　H_2S 在一些溶剂中的亨利系数 H

溶剂	T/K	H/MPa	溶剂	T/K	H/MPa
异辛烷	323.15	3.76		473.15	8.68
	373.15	6.73		523.15	10.5
	423.15	8.91	正癸烷	323.15	3.60
	473.15	9.66		373.15	6.38
正十三碳烷	323.15	2.99		423.15	8.68
	373.15	4.92		473.15	9.83
	423.15	6.77		523.15	11.5
	473.15	9.61	角鲨烷	323.15	2.07
	523.15	11.3	角鲨烯	373.15	2.86
正十六碳烷	323.15	2.70		423.15	4.25
	373.15	4.30		473.15	5.13
	423.15	6.48		523.15	7.33

（14）CO_2 在 MDEA（N-甲基二乙醇胺）溶液中的亨利系数 H[23]

$$H^{\ominus}=100\exp(A-B/T)$$
$$A=12.212-0.4815c_{am}^{\ominus}-0.0467(c_{am}^{\ominus})^2$$
$$B=2627.3-158.76c_{am}^{\ominus}-15.612(c_{am}^{\ominus})^2$$
$$\lg(H/H^{\ominus})=\sum h_0 I_0$$

式中　$c_{am}^{\ominus}$——MDEA 总浓度，kmol/m^3；

I_0——离子浓度。

（15）CO_2 在 MDEA 溶液中的溶解度[24]（见表 1-29）

表 1-29　CO_2 在 MDEA 溶液中的溶解度

M_A/(kmol/m^3)	$y\times10^2$	T/K	p_{CO_2}/kPa	p_{wc}/kPa	P_{wc}/kPa
4.28	0.2690	313	15.40	6.520	6.30
4.28	0.3653	313	30.11	6.453	
4.28	0.7045	313	203.0	6.274	
4.28	0.7947	313	393.0	6.240	
4.28	0.8806	313	838.0	6.213	
4.28	0.1250	328	8.917	14.21	13.4
4.28	0.2480	328	32.12	13.99	
4.28	0.4500	328	133.0	13.71	
4.28	0.6179	328	301.0	13.52	
4.28	0.7390	328	603.0	13.41	
4.28	0.7776	328	855.0	13.38	
4.28	0.8128	328	1013.0	13.36	
4.28	0.0740	343	9.220	28.36	27.0
4.28	0.1400	343	29.32	28.11	
4.28	0.3509	343	174.0	27.44	
4.28	0.5091	343	389.0	27.04	
4.28	0.6405	343	754.0	26.77	
4.28	0.0303	353	3.268	43.38	41.0
4.28	0.1394	353	47.31	42.74	
4.28	0.2992	353	207.8	41.94	
4.28	0.4735	353	552.8	41.24	
4.28	0.5610	353	867.8	40.95	

续表

M_A/(kmol/m³)	$y\times10^2$	T/K	p_{CO_2}/kPa	p_{wc}/kPa	P_{wc}/kPa
4.28	0.0091	373	0.876	93.14	91.5
4.28	0.0367	373	11.87	92.76	
4.28	0.1421	373	159.0	91.46	
4.28	0.2744	373	519.0	90.04	
4.28	0.3514	373	824.0	89.32	
3.46	0.5019	328	115.0	14.07	14.2
3.46	0.7213	328	389.0	13.90	
3.46	0.7406	328	401.0	13.89	
3.46	0.8197	328	782.0	13.84	
3.46	0.8488	328	992.0	13.82	
3.46	0.3580	343	173.5	28.17	27.2
3.46	0.5120	343	278.5	27.88	
3.46	0.6040	343	388.5	27.73	
3.46	0.6930	343	608.5	27.60	
3.46	0.7530	343	808.5	27.52	
3.46	0.2510	353	169.8	43.19	42.3
3.46	0.3660	353	254.8	42.81	
3.46	0.4270	353	364.8	42.62	
3.46	0.5490	353	599.8	42.30	
3.46	0.6580	353	794.8	42.05	
3.46	0.1740	363	147.8	64.37	63.7
3.46	0.2360	363	247.5	64.03	
3.46	0.3190	363	357.5	63.61	
3.46	0.3950	363	552.5	63.26	
3.46	0.4730	363	737.5	62.93	
3.04	0.2088	328	10.74	14.54	14.4
3.04	0.2318	328	18.85	14.52	
3.04	0.3469	328	42.57	14.41	
3.04	0.4641	328	85.57	14.31	
3.04	0.6900	328	200.5	14.15	
3.04	0.7790	328	288.5	14.10	
3.04	0.8290	328	395.5	14.07	
3.04	0.8860	328	595.5	14.05	
3.04	0.9110	328	806.5	14.03	
3.04	0.0692	343	6.152	29.14	29.0
3.04	0.0979	343	12.33	29.07	
3.04	0.1489	343	23.79	29.95	
3.04	0.2735	343	70.17	28.70	
3.04	0.4840	343	206.8	28.33	
3.04	0.5820	343	281.8	28.19	
3.04	0.6590	343	376.8	28.09	
3.04	0.7400	343	581.8	28.00	
3.04	0.7910	343	806.8	27.95	

注：M_A 为总胺浓度；y 为 mol CO_2/mol MEDA；p_{CO_2} 为 CO_2 分压；p_w 为水汽分压。

（16）CO_2 在甲醇中的溶解度[25]（见表 1-30）

（17）CO_2 在离子液体中的溶解度[26]（见表 1-31）

（18）酸性气体在极性溶剂中的溶解度（见表 1-32）

表 1-30 CO_2 在甲醇中的溶解度

t/℃	p/MPa	x_{CO_2}(摩尔分数)	t/℃	p/MPa	x_{CO_2}(摩尔分数)
−15	0.4	0.072	−45	0.2	0.102
	0.8	0.145		0.3	0.155
	1.2	0.226		0.4	0.212
	1.6	0.322		0.5	0.273
	2.0	0.486		0.6	0.343
−30	0.2	0.054	−60	0.7	0.437
	0.4	0.112		0.2	0.182
	0.6	0.175		0.9	0.305
	0.8	0.240			
	1.0	0.327			
	1.2	0.450			
	1.3	0.558			

表 1-31 在温度为 298.2K 时 CO_2 在离子液体 [EMIM]$^+$ [BF_4]$^-$ 中的溶解度

T/K	p/MPa	x_{CO_2}(摩尔分数)	T/K	p/MPa	x_{CO_2}(摩尔分数)
298.2	0.53	0.0555	313.2	1.57	0.1197
	0.91	0.0918		2.01	0.1510
	1.55	0.1470		2.52	0.1877
	2.01	0.1875		3.05	0.2271
	2.50	0.2274		3.54	0.2576
	3.00	0.2700		4.06	0.2891
	3.50	0.3102			
	4.04	0.3453			

表 1-32 一些酸性气体在极性溶剂中的溶解度

溶剂	气体	温度范围/K	D_1	D_2	D_3	D_4
甲醇	H_2S	222.59～279.68	−3399.918	−1.180	76929.474	613.507
	CO_2	192.85～345.65	−96.671	−0.034	619.929	19.125
碳酸丙烯酯	H_2S	263.15～373.15	360.745	0.088	−11973.508	−60.692
	CO_2	263.15～373.15	−156.742	−0.056	2124.572	29.423
N-甲基吡咯烷酮	H_2S	283.15～333.15	−5499.372	−1.555	145346.333	960.973
		344.26～449.82	−415.436	−0.111	9245.006	73.242
		283.15～449.82	−327.593	−0.089	6675.050	58.170
	CO_2	283.15～333.15	−2353.06	−0.659	62245.557	411.198
		344.26～477.59	−197.315	−0.038	5840.518	33.573
		283.15～477.59	202.288	0.0428	−7735.222	−32.842
	COS	283.15～322.04	3094.449	0.877	−84494.871	−539.069
		344.26～477.59	49.982	0.0068	−3405.706	−6.957
		283.15～477.59	−25.858	−0.00081	−79.176	5.608
聚乙二醇二丙醚	H_2S	328.15～413.15	476.078	0.113	−16501.839	−79.989
	CO_2	273.15～323.15	−3518.54	−1.071	87704.298	621.717
		273.15～413.15	−168.066	−0.0435	2611.478	30.007
		243.15～318.15	−7134.78	−2.162	181108.658	1258.857
		323.15～393.15	−5674.072	−1.332	172115.462	964.532
		373.15～393.15	443.340	0.119	−13856.91	−75.774

注：表中数据 $\ln H = D_1 + D_2 T + D_3/T + D_4 \ln T$，其中 H 为亨利系数（MPa），$H_1 = p_1/x_1$，x_1 为摩尔分数。来源：Astarita. etal. Gas Treating With Chemical Solvents，P38。

（19）CO_2 和 H_2S 在醇胺水溶液中的溶解度（见图 1-16～图 1-21）

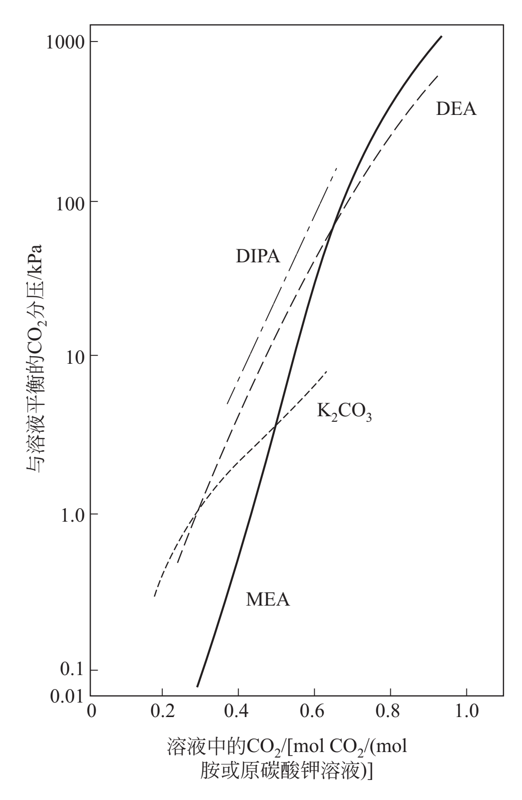


图 1-16　吸收塔顶 40℃时，在醇胺和碳酸钾水溶液上的平衡 CO_2 分压

来源：Norman N J. Recent Developments in Sepatation Science. Vol Ⅶ. Boca Raton：CRC Press，1982. 以下图 1-17～图 1-21 均引自此书。

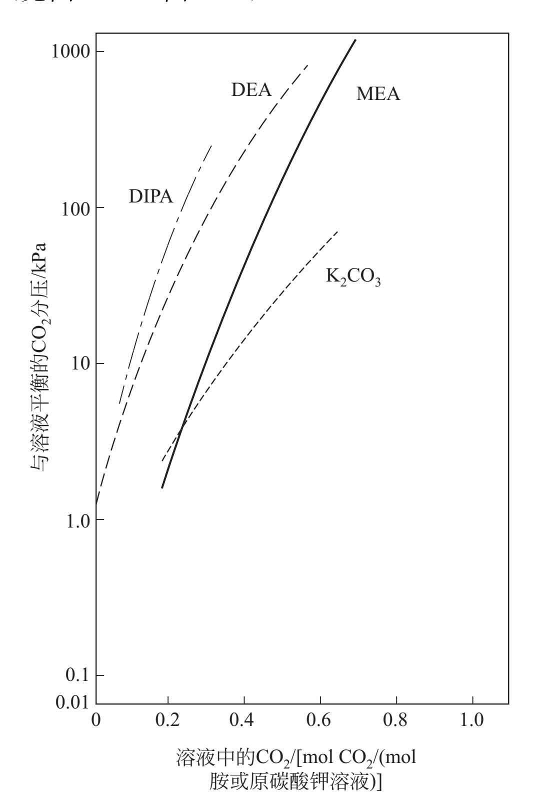


图 1-17　在再沸塔 100℃时，醇胺和碳酸钾水溶液上的平衡 CO_2 分压

1.2.9　预测型分子热力学预测溶解度

分离剂的筛选是吸收过程强化的关键科学问题。利用预测型分子热力学模型[27]，认识分离剂的分子结构与分离性能之间的对应关系，以快速筛选出最优的吸收分离剂和建立过程数学模型。描述相平衡的方法有状态方程法和活度系数法。

1.2.9.1　状态方程法

基团贡献格子流体状态方程（GCLF EOS）是基于 Panayiotou-Vera 理论[28]，具有如下形式[29,30]：

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}}=\ln\left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right)+\frac{z}{2}\ln\left(\frac{\tilde{v}+q/r-1}{\tilde{v}}\right)-\frac{\theta^2}{\tilde{T}} \tag{1-41}$$

$$\tilde{P}=\frac{P}{P^*}=\frac{2Pv_h}{z\varepsilon^*},\tilde{T}=\frac{T}{T^*},\tilde{v}=\frac{v}{v^*},\theta=\frac{q/r}{\tilde{v}+q/r-1} \tag{1-42}$$

$$P^*=\frac{z\varepsilon^*}{2v_h},T^*=\frac{z\varepsilon^*}{2R},v^*=v_hr \tag{1-43}$$

$$zq=(z-2)r+2 \tag{1-44}$$

式中　$z=10$，$R=8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$，$v_h=9.75\times10^{-3}\text{m}^3/\text{kmol}$；

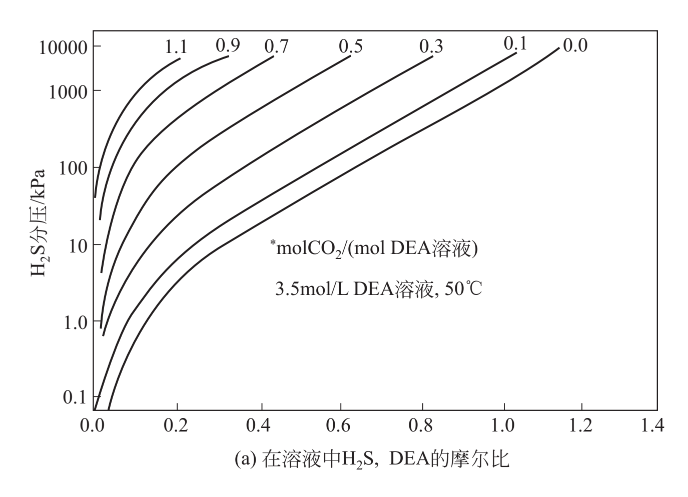
q——表面积参数；

r——1个分子所占有的格子位数；

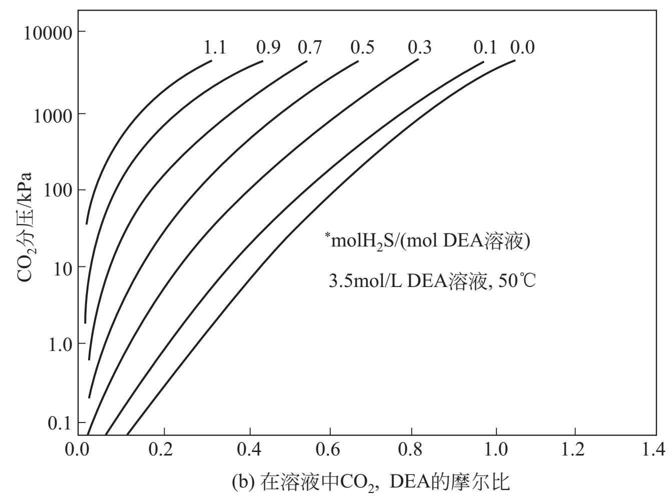
v_h——1个格格子位所占有的体积；

P^*，T^*，v^*——特征压力、温度和摩尔体积；

$\widetilde{P}$，$\widetilde{T}$，$\widetilde{v}$——对比压力、温度和摩尔体积。



(a) 在溶液中H_2S，DEA的摩尔比



(b) 在溶液中CO_2，DEA的摩尔比

图1-18　50℃，在3.5mol/L DEA中H_2S和CO_2的溶解度

状态方程中含有2个可调参数：分子相互作用能ε^*和分子参考体积v^*。一旦这2个参数已知，式(1-42)～式(1-44)其余所有参数就能被确定，从而由式(1-41)可确定体系的p-V-T关系。式(1-41)不仅适用于小分子体系，还适用于大分子如聚合物等体系。

对于纯组分，分子相互作用能ε_i^*由如下混合规则求得：

$$\varepsilon_i^* = \sum_k \sum_m \Theta_k^{(i)} \Theta_m^{(i)} (e_{kk} e_{mm})^{1/2} \tag{1-45}$$

$$e_{kk} = e_{0k} + e_{1k}\left(\frac{T}{T_0}\right) + e_{2k}\left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \tag{1-46}$$

$$\Theta_k^{(i)} = \frac{n_k^{(i)} Q_k}{\sum_n n_n^{(i)} Q_n} \tag{1-47}$$

式中　T——体系温度，K；

T_0——任意指定温度：273.15K；

e_{kk}——基团相互作用能，kJ/kmol；

$\Theta_k^{(i)}$——基团表面积分数；

$n_k^{(i)}$——组分 i 中基团 k 的数目；

Q_k——基团 k 的无因次表面积参数，来源于 UNIFAC 模型。

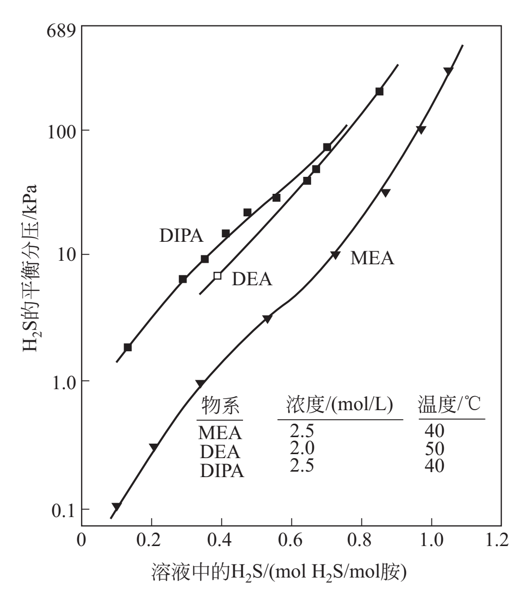


图 1-19　在醇胺水溶液上的平衡 H_2S 分压

由基团参考体积 R_k 并用如下混合规则计算得到分子参考体积 v_i^*：

$$v_i^* = \sum_k n_k^{(i)} R_k \tag{1-48}$$

$$R_k = \frac{1}{10^3}\left[R_{0k} + R_{1k}\left(\frac{T}{T_0}\right) + R_{2,k}\left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right] \tag{1-49}$$

对于二元混合物，方程式(1-41) 的基本形式不变，因而求解过程与纯组分情形类似，但引入了如下混合规则：

$$\varepsilon^* = \bar{\theta}_1 \varepsilon_{11} + \bar{\theta}_2 \varepsilon_{22} - \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_2 \dot{\Gamma}_{12} \Delta\varepsilon, \Delta\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12} \tag{1-50}$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}(1 - k_{12}) \tag{1-51}$$

$$\varepsilon_{ii} = \sum_k \sum_m \Theta_k^{(i)} \Theta_m^{(i)} (e_{kk} e_{mm})^{1/2} \tag{1-52}$$

$$k_{12} = \sum_m \sum_n \Theta_m^{(M)} \Theta_n^{(M)} \alpha_{mn} \tag{1-53}$$

$$v^* = \sum x_i v_i^* \tag{1-54}$$

$$\Theta_k^{(i)} = \frac{n_k^i Q_k}{\sum_p n_p^{(i)} Q_p}, \Theta_k^{(M)} = \frac{\sum_i n_k^{(i)} Q_k}{\sum_p \sum_i n_p^{(i)} Q_p} \tag{1-55}$$

$$\frac{\dot{\Gamma}_{11} \dot{\Gamma}_{22}}{\dot{\Gamma}_{12}^2} = \exp\left(\theta \frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right) \tag{1-56}$$

式中　α_{mn}——基团二元相互作用参数；

$\Theta_k^{(i)}$，$\Theta_k^{(M)}$——基团 k 分别在组分 i 和在混合物中的表面积分数；

$\dot{\Gamma}_{12}$——分子 1 和 2 之间的非随机参数。

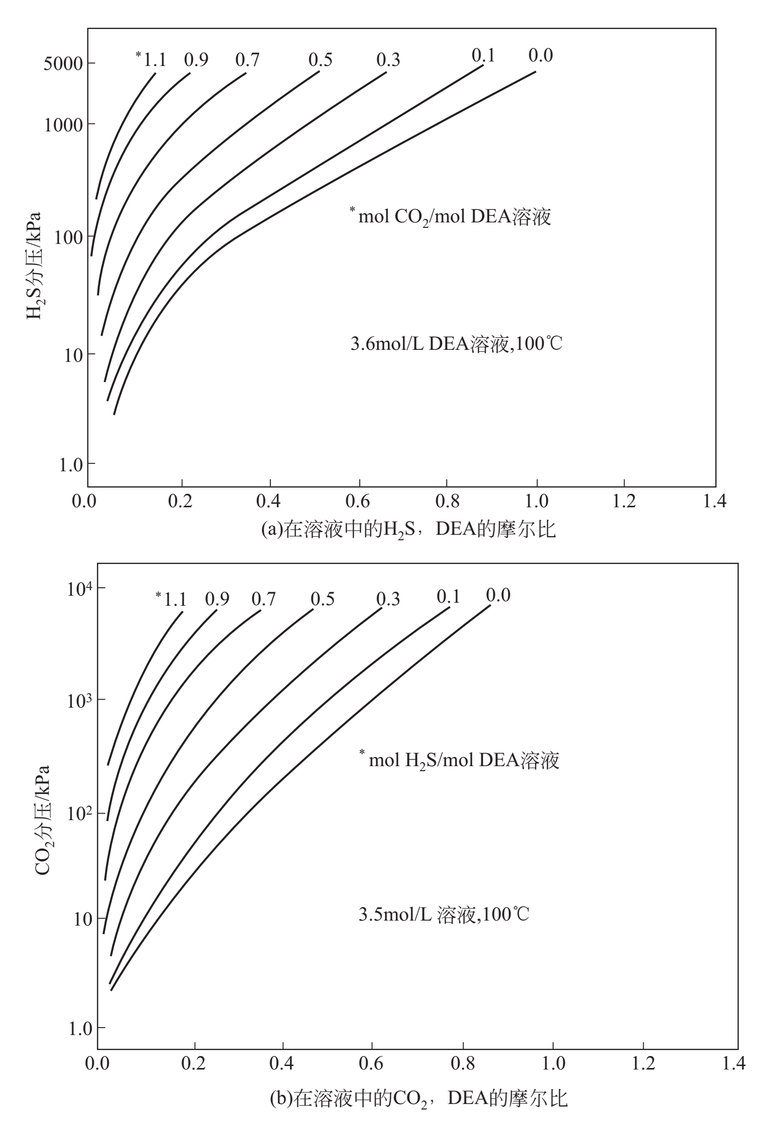


图 1-20　100℃，在 3.5mol/L DEA 中 H_2S 和 CO_2 的溶解度

其余参数由下式计算：

$$r=\sum x_i r_i, q=\sum x_i q_i, \theta=\sum \theta_i \tag{1-57}$$

$$r_i=v_i^*/v_h, zq_i=(z-2)r_i+2 \tag{1-58}$$

$$\theta_i=\frac{zq_iN_i}{z(N_h+\sum q_jN_j)}=\frac{q_iN_i}{N_h+qN}=\frac{q_i/r_i}{\tilde{v}/r_i-r_i+q_i} \tag{1-59}$$

$$\bar{\theta}_i=\frac{zq_iN_i}{z\sum q_jN_j}=\frac{q_iN_i}{qN}=\frac{x_iq_i}{q} \tag{1-60}$$

$$\bar{\theta}_1\dot{\Gamma}_{11}+\bar{\theta}_2\dot{\Gamma}_{12}=\bar{\theta}_2\dot{\Gamma}_{22}+\bar{\theta}_1\dot{\Gamma}_{12}=1 \tag{1-61}$$

式中　$\bar{\theta}_i$——组分 i 的分子表面积分数（不考虑孔穴）。

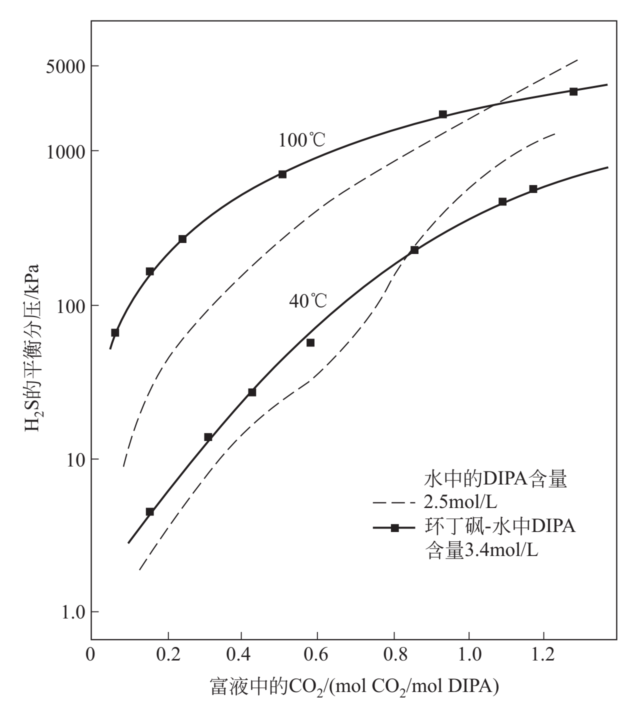


图 1-21　在二异丙醇胺水溶液和环丁砜-二异丙醇胺溶液中 H_2S 的溶解度

在该状态方程中，基于质量的组分 i 活度系数（WFAC）：

$$\ln\Omega_i=\ln\frac{a_i}{w_i}=\ln\varphi_i-\ln w_i+\ln\frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}}+q_i\ln\left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\frac{\tilde{v}_i-1}{\tilde{v}_i}\right)+q_i\left(\frac{2\theta_{ip}-\theta}{\tilde{T}_i}-\frac{\theta}{\tilde{T}}\right)+\frac{zq_i}{2}\ln\dot{\Gamma}_i \tag{1-62}$$

$$\varphi_i=\frac{x_i v_i^*}{\sum_j x_j v_j^*}=\frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{1-63}$$

式中　w_i，φ_i——组分 i 在混合物中的质量、体积分数；

θ_{ip}——纯组分 i 在与体系相同温度和压力下的表面积分数。

因此，为了求解上述方程，基团参数（e_{0k}，e_{1k}，e_{2k}，R_{0k}，R_{1k}，R_{2k}，α_{mn}）必须事先给定。目前已汇集的基团参数分布情况见图 1-22，相应的基团参数和基团二元相互作用参数见文献［31］。

【例 1-5】 预测 CO_2 气体在无定形聚丙烯中的溶解度。

解　CO_2 气体的基团参数（e_{0k}，e_{1k}，e_{2k}，R_{0k}，R_{1k}，R_{2k}，Q_k）见表 1-33，基团相互作用参数列于表 1-34[32]。

表 1-33　CO_2 气体的基团参数

温度	e_{0k}	e_{1k}	e_{2k}	R_{0k}	R_{1k}	R_{2k}	Q_k
$<T_c$(220～300K)	995.246	−94.447	−183.601	59.742	−66.458	44.614	1.112
$>T_c$(310～430K)	570.152	149.875	−49.995	8.808	33.2832	−9.353	1.112

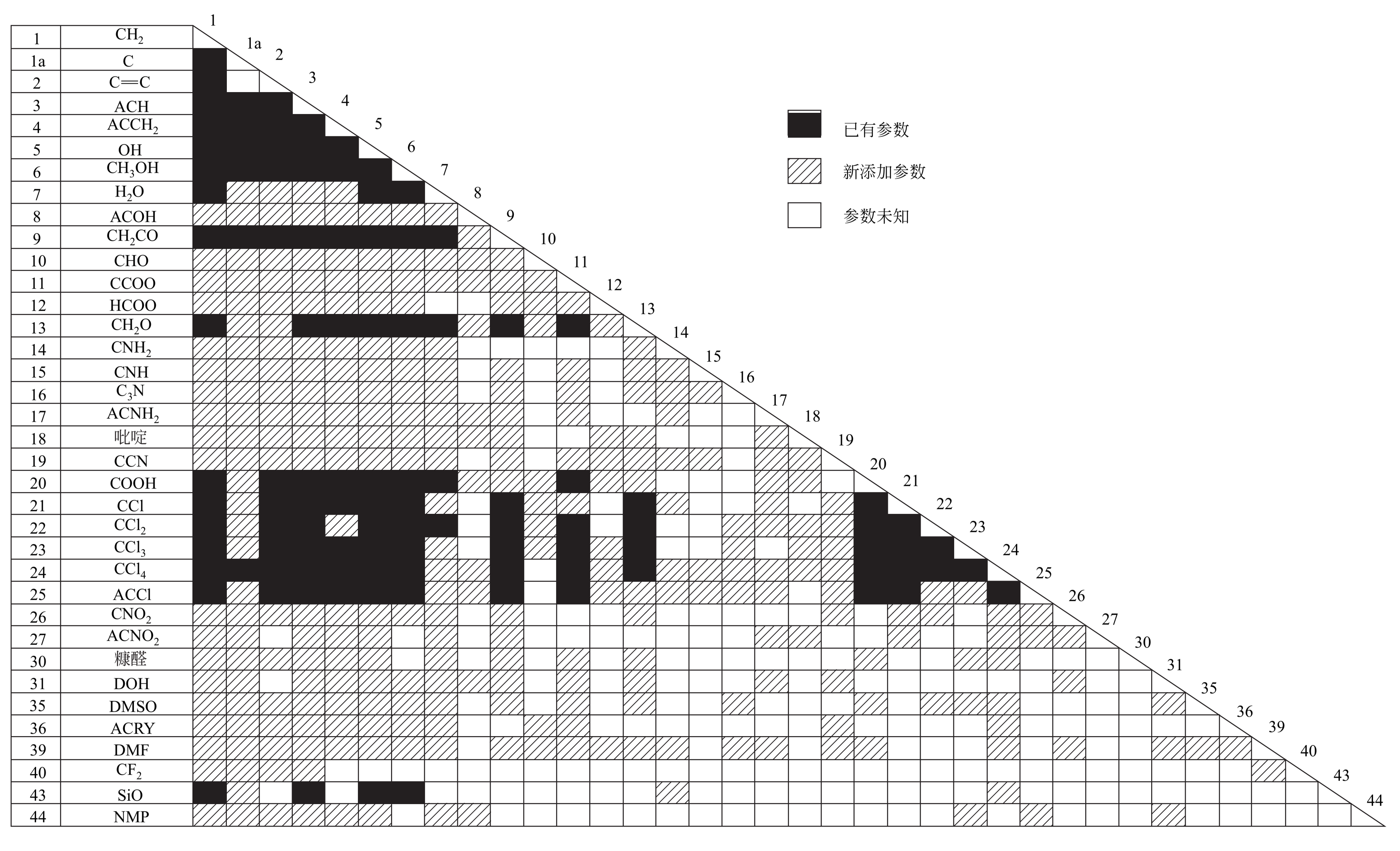


图 1-22　GCLF EOS 状态方程参数分布

表 1-34 CO_2/CH_2 基团相互作用参数 α_{12} （$\alpha_{12}=\alpha_{21}$）

温度/K	443.7	464.2	483.7
α_{12}	0.1025	0.0939	0.0871

其余温度下的基团相互作用参数利用文献［31］通过线性关联推算。两相平衡时化学位相等，即 $\ln a_i=0$ ［方程式(1-62）中］。求解方程式(1-41）～式(1-63）得到 CO_2 气体在橡胶态无定形聚丙烯中的溶解度[32]（见图 1-23）。

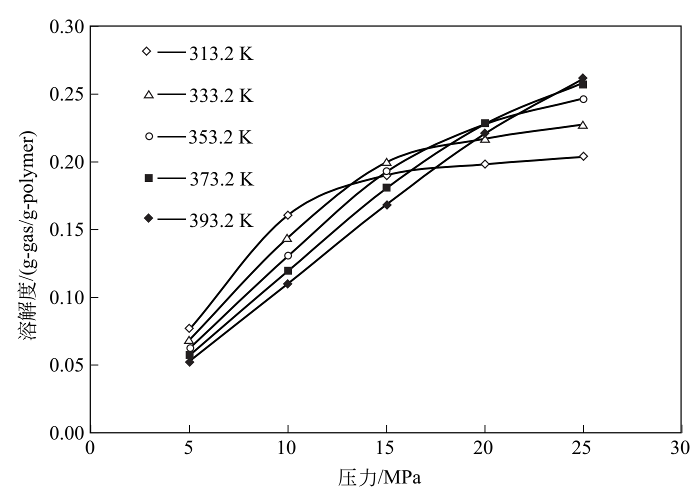


图 1-23 CO_2 气体在无定形橡胶态聚丙烯中的溶解度

（用基团贡献格子流体状态方程预测）

以同样方法，可预测其它气体在大分子聚合物或小分子溶液中的溶解度，从而筛选气体吸收时合适的分离剂。当然，计算过程中也可假设基团相互作用参数 α_{12} 与温度无关。

1.2.9.2 *活度系数法*

根据式(1-40)，活度系数法也可用来预测吸收相平衡和气体溶解度，有时与其它状态方程（如 PR，SRK 等）组合使用。目前应用最广泛的预测活度系数的方法是 UNIFAC 及其改进型模型。近年来离子液体作为气体吸收分离剂已成为研究热点，因此有必要建立适用于离子液体的 UNIFAC 模型以用于化工过程设计[33,34]。离子液体是完全由离子组成的液体，是低温下（<60℃）呈液体的盐，也称低温熔融盐，它一般由有机阳离子和无机阴离子组成。离子液体是一种盐类物质，与固体盐相比，只不过是在低温下呈液体状态。

UNIFAC 模型中液相组分活度系数 γ_i 由两部分组成：

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^C+\ln\gamma_i^R \tag{1-64}$$

其中组合项贡献为：

$$\ln\gamma_i^C=1-V_i+\ln V_i-5q_i\left[1-\frac{V_i}{F_i}+\ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right] \tag{1-65}$$

$$F_i=\frac{q_i}{\sum_i q_i x_i};V_i=\frac{r_i}{\sum_i r_i x_j} \tag{1-66}$$

$$r_i=\sum_k v_k^{(i)}R_k;q_i=\sum_k v_k^{(i)}Q_k \tag{1-67}$$

$$R_k=\frac{V_k}{15.17};Q_k=\frac{A_k}{2.5\times10^9} \tag{1-68}$$

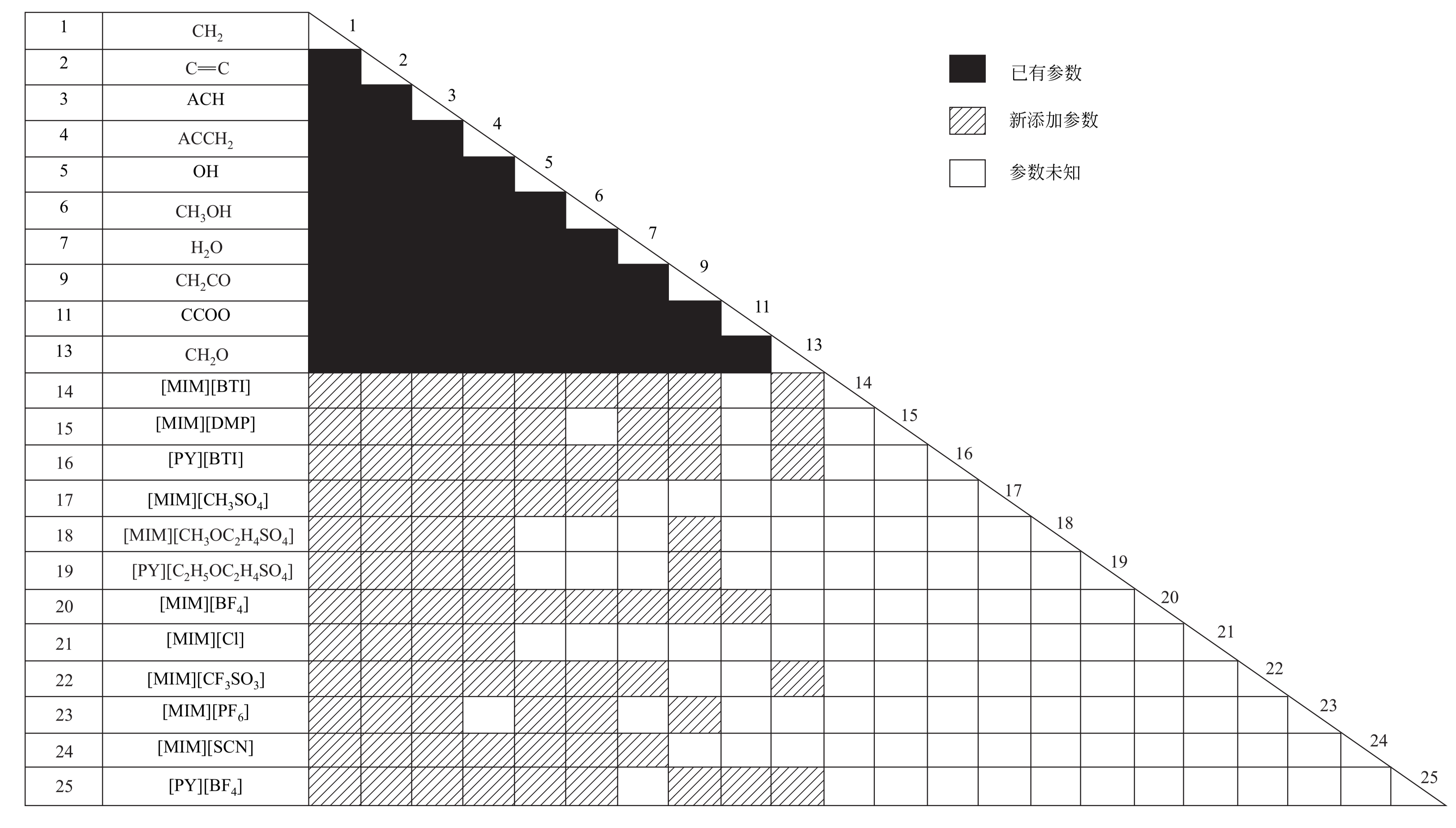


图 1-24　含离子液体体系的 UNIFAC 方程参数分布

式中　R_k，Q_k——基团 k 体积、表面积参数；

r_i，q_i——纯组分 i 体积、表面积参数；

$v_k^{(i)}$——组分 i 中基团 k 的数目；

V_k，A_k——范德华基团体积、表面积参数；

x_i——组分 i 在液相中的摩尔分数。

剩余项贡献为：

$$\ln\gamma_i^{\mathrm{R}} = \sum_k v_k^{(i)}[\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}] \tag{1-69}$$

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left[1-\ln\left(\sum_m \theta_m\psi_{mk}\right)-\sum_m\left(\theta_m\psi_{km}/\sum_n\theta_n\psi_{nm}\right)\right] \tag{1-70}$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum\limits_n Q_n X_n};X_m = \frac{\sum\limits_i v_m^{(i)}x_i}{\sum\limits_i\sum\limits_k v_k^{(i)}x_i} \tag{1-71}$$

$$\psi_{nm} = \exp[-(\alpha_{nm}/T)] \tag{1-72}$$

式中　Γ_k——基团 k 剩余活度系数；

$\Gamma_k^{(i)}$——参考组分 i 中基团 k 的剩余活度系数；

X_m——基团 m 在混合物中的摩尔分数；

α_{nm}——基团 n 和 m 之间相互作用参数（$\alpha_{nm}\neq\alpha_{mn}$）。

式(1-70) 和式(1-71) 同样适用于计算 $\ln\Gamma_k^{(i)}$，此时基团组成变量 θ_k 是指在纯组分 i 中基团 k 所占分数。也就是说，对纯组分，$\ln\Gamma_k=\ln\Gamma_k^{(i)}$。当 $x_i\to1$ 时，$\gamma_i^{\mathrm{R}}\to1$ 且 $\gamma_i^{\mathrm{C}}\to1$，因而 $\gamma_i\to1$。因此，为了求解上述方程，基团参数（R_k，Q_k，α_{nm} 和 α_{mn}）必须事先给定。目前已汇集含离子液体的基团参数分布情况见图 1-24，相应的基团参数和基团二元相互作用参数及离子液体缩写名称意义见文献 [35]。

【例 1-6】 预测在等温条件下甲醇-离子液体和乙醇-离子液体体系的 p（压力）-x（组成）关系。

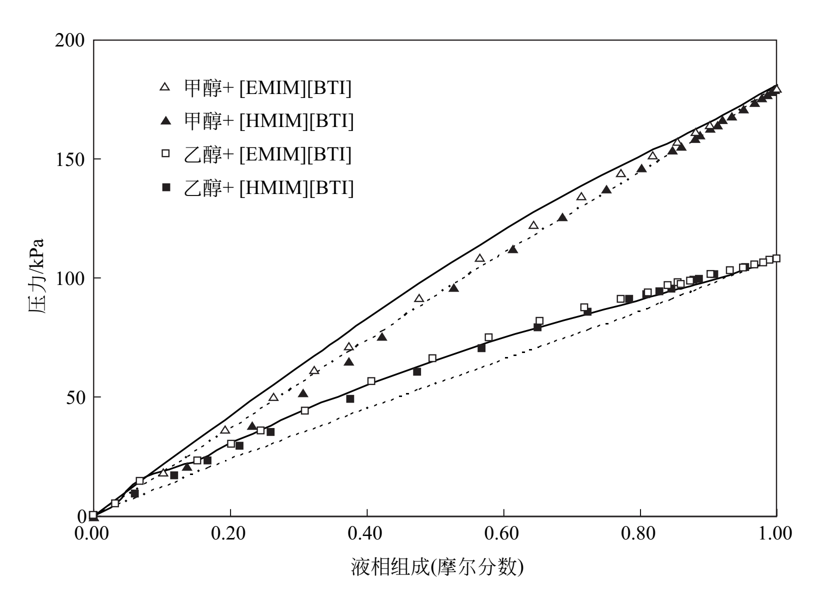


图 1-25　甲醇和乙醇在 353K 离子液体中的溶解度

（实线和虚线代表计算值；点代表实验值）

解 选取温度 $T=353\mathrm{K}$，离子液体为［EMIM］［BTI］和［HMIM］［BTI］。根据式(1-40)，在低压下近似，$\hat{\varphi}_i^{\mathrm{V}}=1$，$f_i^{\ominus}=p_i^{\ominus}$ 并假定离子液体不在气相中出现，可得

$$p=p_i^{\ominus}\gamma_i x_i \tag{1-73}$$

活度系数是温度和组成的函数，给定温度和任一液相组成，可利用含离子液体体系的 UNIFAC 方程计算活度系数，再由式(1-73) 预测体系的蒸气压；反之，已知体系在某一温度下的蒸气压，也可预测溶质的液相组成（即溶解度)，但需用 UNIFAC 方程迭代求解。

利用含离子液体体系的 UNIFAC 方程预测 4 体系（甲醇＋［EMIM］［BTI］、甲醇＋［HMIM］［BTI］、乙醇＋［EMIM］［BTI］和乙醇＋［HMIM］［BTI］）的 p（压力)-x（组成）关系见图 1-25。预测结果与实验值对比[35]，对蒸气压的相对偏差分别为 5.43％、1.81％、3.77％和 6.37％。

1.3 连续接触设备（填料塔）设计计算

1.3.1 设计步骤

1.3.1.1 溶剂选择

这是吸收过程能否达到良好技术经济指标的关键。对溶剂的要求是：溶解度大、挥发性小、不易损失、腐蚀性小以及化学稳定性好、不易分解、选择性好等，即对所需吸收的组分溶解度大，而对不需吸收的组分溶解度小。黏度低，便于输送，也有利于传质。不易燃、无毒、不发泡、冰点低等，廉价易得等也是必须考虑的条件。通常要对各种吸收剂进行可行性研究，进行各项技术指标的评比才能确定。

1.3.1.2 操作条件的确定

吸收过程的操作条件包括温度、压力、液气比（溶剂用量）等。

由平衡数据可见，大多数情况下，气体的溶解度随温度的升高而降低，故吸收多数在常温与低温下进行。但有一些化学吸收过程，温度升高使化学反应速度提高，有一些是高温气体，温度对吸收过程的影响不大，也可在高温下进行。

吸收是一个气体体积减小的过程，故加压对吸收有利。从气液平衡可见，加压提高了气相溶质分压，使溶解度增加，但吸收过程一般气量很大，将其压缩能耗很大，是不经济的。只有那些生产过程本身需在高压下进行（如合成氨)，其原料气的吸收才在高压下进行。也有一些烃类吸收因本身蒸气压较高，需在加压下进行。究竟选用多大的压力，需经经济核算确定。

1.3.1.3 溶剂用量（液气比）的确定

溶剂用量大，吸收液出口浓度就低，吸收推动力大，塔高变小，设备费减少。但溶剂循环费用、吸收液再生（提馏或解吸）费用增加。最佳溶剂用量应由成本核算确定。

在吸收费用和溶剂再生费用之间作权衡而得以下经济液气比[36]

$$\frac{L_{\mathrm{M}}}{m_{\mathrm{L}}G_{\mathrm{M}}}=\left(\frac{BC_3H_{\mathrm{OG}}(K_{\mathrm{D}}-1)}{C_5\theta G_{\mathrm{M}}m_2 r}\right)^{0.5}+1 \tag{1-74}$$

$$B=2.3\left[1+n\left(\frac{L_{\mathrm{M}}}{m_2G_{\mathrm{M}}}\right)-1\right]\lg\left[\left(\frac{y_1}{y_2}\right)\frac{\left(1-\dfrac{m_2G_{\mathrm{M}}}{L_{\mathrm{M}}}\right)^2}{\left(1-\dfrac{K_1G_{\mathrm{M}}}{L_{\mathrm{M}}}\right)}\right]-\frac{\left(1-\dfrac{m_2G_{\mathrm{M}}}{L_{\mathrm{M}}}\right)-2\left(\dfrac{K_1}{m_2}-1\right)}{1-\dfrac{m_2G_{\mathrm{M}}}{L_{\mathrm{M}}}} \tag{1-75}$$

式中 $K_D=y^*/x$，提馏塔料液沸点下的相平衡系数；$m_2=y^*/x$，吸收塔入口液体温度下的相平衡系数；

$K_1=y^*/x$，浓吸收液在出吸收塔时的相平衡系数；

C_3——吸收塔每年的设备费和动力费，元/(m^3·a)；

$$C_3=C_1[(G_{OPT}/G)+0.5(G/G_{OPT})^2]$$

G_{OPT}，G——分别为最适气速与操作气速（见后文）；

C_5——提馏塔的总操作费用（包括固定设备费、冷却水费、加热蒸汽费），元/kmol（送入提馏塔的水蒸气）；

y_1/y_2——进、出吸收塔气体摩尔分数的最佳比值（见后文）；

θ——操作时间，h/a；

G_M——气体通过吸收塔的摩尔流速，kmol/（m^2·h）；

r=蒸馏塔的实际回流比+最小回流比，回流比按回流量与产品量之比计算；

n——$H_{OG}\cdot\alpha\cdot(G/L)^n$ 关系中的方次。

推导该公式时，假定提馏塔底送到吸收塔的溶剂与提馏塔顶产品均基本上为纯物质。

式(1-74)、式(1-75) 可迭代求解，结果可作为设计参考。除此以外还有一些半经验方法。

(1) 操作液气比$\frac{L_M}{G_M}$为最小液气比$\left(\frac{L_M}{G_M}\right)_{min}$的 120%～200%

$$\left(\frac{L'_M}{G'_M}\right)_{min}=\frac{Y_1-Y_2}{X_e-X_2} \tag{1-76}$$

若平衡线接近直线，则 $X_e=Y_1/m$。

若平衡线上凸，则 X_e 为与平衡线相切的操作线端点的 X 值。

(2) 据文献 [36]，当$\frac{mG_M}{L_M}>0.7$时，塔高将随 mG_M/L_M（解吸因子）的增加而剧增，故推荐吸收塔的液气比 $L_M/G_M=m/0.7$，若因吸收热较大易使出塔液体温度上升，则稀端（塔顶）的 mG_M/L_M 应比 0.7 略低，使得浓端的 mG_M/L_M 不至于接近 1。

对解吸而言，解吸用气量可按 $mG_M/L_M=1.4$ 来计算。

(3) 按以上方法计算出的液量不得小于填料的最低喷淋密度，否则填料表面不能充分润湿致使填料高度增加，文献 [36] 曾推荐 $L_{min}=0.0792a\ m^3/(m^2\cdot h)$。

其中 a 为填料比表面积，m^2/m^3。

但新型波纹填料因自身横向弥散流动能力较强，表面花纹有利于液相润湿，故 L_{min}可能低于以上推荐值。如阶梯环（CMR）应改为 0.005～0.027[37]，文献 [3] 介绍一些液气比的经验数据可供设计时参考。

① 填料塔。液气比：1～10L/m^3 气体，喷淋密度 15～40m^3/(m^2·h)。

② 板式塔。液气比：0.3～5L/m^3 气体。

③ 喷洒塔。液气比：0.1～1L/m^3 气体。

④ 文丘里喷射器。液气比 0.3～1.2L/m^3 气体。

⑤ 钾碱溶液吸收酸性气体

27%～30% K_2CO_3，液气比：1/135～1/140。

18%～20% K_2CO_3，液气比：1/100～1/120。

⑥ 低温甲醇洗吸收 H_2S 和 CO_2

除 H_2S 时，液气比为 1/1350～1/1400。

脱 CO_2 时，液气比为 1/350～1/400。

1.3.1.4　设备选择

设备选型的原则是设备特性满足工艺过程的要求。近年来，对塔板、散堆填料和规整填料的性能进行了科学的比较[38]。比较了流动参数 FP 在不同范围内生产能力与传质效率的情况，FP 的物理意义是液相与气相动能之比的平方根，即

$$FP=\frac{L}{G}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{1/2} \tag{1-77}$$

式中，L、G 为液相、气相的质量速度，kg/(m^2·s)。

FP 常用来作为表示液量或压力影响的参数，当 $FP<0.03$ 时，过程处于真空或低液量操作，当 $FP>0.3$ 时，过程处于高压或高液量操作。

在塔板、散堆填料和规整填料均处于最佳设计条件下实验得出：

（1）当 $FP=0.02\sim0.1$ 时，塔板与散堆填料的生产能力与分离效率相同，规整填料的分离效率高出前两者约 50%；当 FP 从 0.02 增至 0.1 时，规整填料的生产能力比塔板和散堆填料从高出 30%～40%降至相同程度。

（2）当 $FP=0.1\sim0.3$ 时，塔板与散堆填料有相同的能力和效率；规整填料的能力与塔板和散装填料相同；当 FP 从 0.1 增至 0.3 时，规整填料的效率比塔板和散堆填料从高出 50%降至高出 20%。

（3）当 $FP=0.3\sim0.5$ 时，三者的能力与效率均随 FP 的增加而降低；规整填料的能力与效率下降速度最快，而散堆填料最缓慢；在 $FP=0.5$ 及压力为绝压 2.7MPa 下，散堆填料的效率与能力最高，而规整填料最低。

有关吸收设备的特性见表 1-1。

目前，各种新型的塑料散堆填料与规整填料已广泛用于各种吸收塔中，如鲍尔环、阶梯环、环矩鞍及波纹填料、格栅填料等，但因塑料的抗老化能力稍差，寿命较短，故金属填料亦有应用。

在烃类吸收中，传统上仍用各种塔板，但近年来为了提高效率与生产能力，已有许多用波纹规整填料来改造塔板的成功报道[39～41]。

1.3.1.5　塔径的确定

塔径通常由设计气量（m^3/s）除以操作气速（m/s）而决定。操作气速一般取液泛气速的 50%～80%（称泛点率）。对于有起泡倾向的液体，应取其较低值。板式塔的气速要保证雾沫夹带率低于 0.1kg 液/kg 气。

据以上检验安全操作速度后，应进行造价与动力费用的经济核算，由此得出适宜气速公式为[36]

$$G_{OPT}=\left(\frac{C_1\rho_V^2}{2C_2\theta b}\right)^{1/3} \tag{1-78}$$

式中　G_{OPT}——适宜气速，kg/(h·m^2)；

C_1——填料与塔壳的每年折旧费，元/(m^3·a)；

C_2——能耗费用，元/(kW·h)；

θ——年操作时间，h/a；

b——压降公式中的系数，$\Delta p/2=b\rho_V U_V^2$。

文献［3］推荐了一些吸收塔的经验数据（泛点率）。

① 拉西环填料，泛点率取60%～80%。

② 弧鞍形填料、矩鞍形填料和鲍尔环均取泛点率65%～85%。

③ 花环形填料取75%～100%。

④ 波纹填料<80%。

⑤ 对有起泡倾向的碱性溶液取45%～55%。

⑥ 筛板塔取55%～80%。

⑦ 浮阀塔取80%～85%。

⑧ 泡罩塔>80%。

⑨ 低温甲醇吸收CO_2、H_2S取80%。

⑩ 湍球塔实际操作气速一般为2～6m/s。

1.3.1.6 塔高的计算

当进气组成与吸收率（出气组成）、溶剂及其用量、填料型式和尺寸确定之后，可根据以下三个基本关系计算所需填料高度。

① 平衡方程或平衡线；

② 物料衡算方程，并由之导出塔内某一截面上相遇两相的组成关系——操作线方程；

③ 传质速率方程——传质速率与传质推动力、传质表面积的关系。

填料高度的计算有以下两种方法。

① 传质单元高度与传质单元数法

填料高度=传质单元数×传质单元高度

② 当量高度（等板高度）与理论级（板）数法

填料高度=当量高度×理论板数

这两种方法，详见后述。

1.3.2 单相与相际传质速度方程

吸收时，溶质由气相主体传递至气液界面并溶于液相，又从界面传递至液相主体。解吸时传质过程与吸收相反。

传质的推动力是浓度差，单相内传质时是溶质主体浓度与界面浓度之差；相际传质时是某相实际浓度与另一相的平衡浓度（与该相溶质成平衡的另一相浓度）之差。

传质速率（单位时间、单位相接触面积所传递的溶质量）与传质推动力成正比而与传质阻力成反比，可表示为

$$N_A=\frac{\Delta c}{\dfrac{1}{k_c}}=\frac{\text{推动力}}{\text{阻力}}=k_c\Delta c \tag{1-79}$$

式中 N_A——传质速率，kmol（kg)/[m^2·h(s)]；

Δc——浓度差，kmol（kg)/m^3；

k_c——与浓度差相应的传质分系数（单相）。

由于浓度可用不同相的不同单位表示，故传质速率方程式(1-79）可以有不同形式，传质系数亦有不同形式与单位，见表1-35。

表 1-35　不同形式的传质推动力与传质分系数

传质速率单位	推动力及其单位	传质系数		
		单　位	气　相	液　相
kmol/[m² · s(h)]	Δc,kmol/m³	m/s(h)	k_L	$k_c=k_L$
kg/[m² · s(h)]	$\Delta\bar{c}$,kg/m³	m/s(h)	k'_c	$k'_c=k'_L$
kmol/[m² · s(h)]	Δy 或 Δx	kmol/(m² · s)	$k_y=\dfrac{k_c p}{RT}$	$k_x=k_L\dfrac{\rho_L}{\overline{M}_L}$
kg/[m² · s(h)]	$\Delta\bar{y}$ 或 $\Delta\bar{x}$	kg/(m² · s)	$k_{\bar{y}}=\dfrac{k_c p}{RT}\overline{M}_g$	$k_{\bar{x}}=k_c\rho_L$
kmol/[m² · s(h)]	Δp,Pa	kmol/(m² · s · Pa)	$k_G=\dfrac{k_L}{RT}$	无
kg/[m² · s(h)]	Δp,Pa	kg/(m² · s · Pa)	$k_{\bar{G}}=\dfrac{k_c}{RT}M$	无
kmol/[m² · s(h)]	Y 或 X	kmol/(m² · s)	$k_Y=\dfrac{k_c p}{RT(1+Y)(1+Y_p)}$	$k_X=\dfrac{k_c\rho}{\overline{M}(1+X)(1+X_p)}$
kg/[m² · s(h)]	$\overline{Y}$ 或 $\overline{X}$	kg/(m² · s)	$k_{\overline{Y}}=\dfrac{k_L pM}{RT(1+\overline{Y})(1+\overline{Y}_p)}$	$k_{\overline{X}}=\dfrac{k_c\rho}{(1+\overline{X})(1+\overline{X}_p)}$

注：c 为摩尔浓度，kmo/m³；$\bar{c}$ 为质量浓度，kg/m³；$\bar{y}$，$\bar{x}$ 为质量分数；Y，X 为摩尔比；$\overline{Y}$，$\overline{X}$ 为质量比；$\overline{M}$ 为某相的平均分子量；M 为溶质分子量；下标 p 表示界面。

【例 1-7】 用水吸收空气中的 SO_2，已知 $k_G=0.00025$kmol/(m² · s · bar)。$k_L=1.5\times10^{-4}$m/s。总压 $p=1.2\times10^5$Pa，温度 300K，试计算 k_c，k_y，$k_{\bar{y}}$，k_x，$k_{\bar{x}}$。

解　SO_2，$M_K=64$，空气 $\overline{M}_G=29$，$\overline{M}_L=18$，$\rho_L=1000$kg/m³（稀溶液）

（1）由表 1-35，$k_G=\dfrac{k_c}{RT}=2.5\times10^{-4}$（kmol/m² · s · bar)$=2.5\times10^{-9}$（kmol/m² · s · Pa)

$$k_c=2.5\times10^{-9}\times8.314\times10^4\times300=6.24\times10^{-3}\text{m/s}$$

（2）$k_y=k_G p=2.5\times10^{-9}\times1.2\times10^5=3\times10^{-4}$kmol/(m² · s)

（3）$k_{\bar{y}}=k_y\overline{M}_g=3\times10^{-4}\times29=8.7\times10^{-3}$kg/(m² · s)

（4）$k_x=k_L\dfrac{\rho_L}{M_L}=1.5\times10^{-4}\times1000/18=8.33\times10^{-3}$kmol/(m² · s)

（5）$k_{\bar{x}}=k_L\rho_L=1.5\times10^{-4}\times1000=1.5\times10^{-1}$kg/(m² · s)

$=1.5\times10^{-1}/64=0.00234$kmol（$SO_2$)/(m² · s)

常用的传质速率方程见表 1-36。

几点说明：

（1）$\dfrac{p}{p_{Bm}}$，$\dfrac{1}{(1-y)_m}$，$\dfrac{1}{(1-Y)_m}$，$\dfrac{c_M}{C_{Sm}}$，$\dfrac{1}{(1-x)_m}$，$\dfrac{1}{(1-X)_m}$以及$\dfrac{1}{(1-x)_{om}}$，$\dfrac{1}{(1-y)_{om}}$，$\dfrac{1}{(1-X)_{om}}$，$\dfrac{1}{(1-Y)_{om}}$诸项，统称“漂流因子”，这是由于界面附近 A 组分被吸收引起空缺而使附近流体的总体移动，导致 A 组分传质速率的附加。

（2）当溶质 A 的浓度较低（如<10%），漂流因子均接近 1。

（3）
$$p_{Bm}=\frac{p_B-p_{Bi}}{\ln(p_B/p_{Bi})}\text{（惰性气体对数平均分压）}\tag{1-80}$$

$$(1-y)_m=\frac{(1-y_A)-(1-y_{Ai})}{\ln\dfrac{1-y_A}{1-y_{Ai}}}\text{（惰性气体对数平均浓度）}\tag{1-81}$$

表 1-36 吸收（解吸）速率方程的形式

项目	推动力	吸　　收	解　　吸
单相传质	气相浓度差	$N_A=k_G\dfrac{p}{p_{Bm}}(p-p_i)$ $N_A=k_y\dfrac{1}{(1-y)_m}(y-y_i)$ $N_A=K_Y\dfrac{1}{(1-Y)_m}(Y-Y_i)$	$N_A=k_G\dfrac{p}{p_{Bm}}(p_i-p)$ $N_A=k_y\dfrac{1}{(1-y)_m}(y_i-y)$ $N_A=K_Y\dfrac{1}{(1-Y)_m}(Y_i-Y)$
	液相浓度差	$N_A=k_L\dfrac{c_M}{c_{Sm}}(c_i-c)$ $N_A=k_x\dfrac{1}{(1-x)_{im}}(x_i-x)$ $N_A=k_X\dfrac{1}{(1-X)_{im}}(X_i-X)$	$N_A=k_L\dfrac{c_M}{c_{Sm}}(c-c_i)$ $N_A=k_x\dfrac{1}{(1-x)_{im}}(x-x_i)$ $N_A=k_X\dfrac{1}{(1-X)_{im}}(X-X_i)$
相际传质	气相浓度差	$N_A=k_G\dfrac{p}{p_{Bm}}(p-p_e)$ $N_A=k_y\dfrac{1}{(1-y)_{om}}(y-y_e)$ $N_A=K_Y\dfrac{1}{(1-Y)_{om}}(Y-Y_e)$	$N_A=k_G\dfrac{p}{p_{Bm}}(p_e-p)$ $N_A=k_y\dfrac{1}{(1-y)_{om}}(y_e-y)$ $N_A=K_Y\dfrac{1}{(1-Y)_{om}}(Y_e-Y)$
	液相浓度差	$N_A=k_L\dfrac{c_M}{c_{Sm}}(c_e-c)$ $N_A=k_x\dfrac{1}{(1-x)_{om}}(x_e-x)$ $N_A=k_X\dfrac{1}{(1-X)_{om}}(X_e-X)$	$N_A=k_L\dfrac{c_M}{c_{Sm}}(c-c_e)$ $N_A=k_x\dfrac{1}{(1-x)_{om}}(x-x_e)$ $N_A=k_X\dfrac{1}{(1-X)_{om}}(X-X_e)$

c_M 为主流中溶液的总浓度 kmol(A+S)/m^3

$$c_{Sm}=\frac{c_S-c_{Si}}{\ln(c_S/c_{Si})}\text{（溶剂的对数平均浓度）}\tag{1-82}$$

$$(1-x)_m=\frac{(1-x_A)-(1-x_{Ai})}{\ln\dfrac{1-x_A}{1-x_{Ai}}}\text{（溶剂的对数平均摩尔浓度）}\tag{1-83}$$

$$(1-y)_{om}=\frac{(1-y_A)-(1-y_{Ae})}{\ln\dfrac{1-y_A}{1-y_{Ae}}}\text{（两相传质惰性气体对数平均摩尔浓度）}\tag{1-84}$$

$$(1-x)_{om}=\frac{(1-x_A)-(1-x_{Ae})}{\ln\dfrac{1-x_A}{1-x_{Ae}}}\text{（两相传质溶剂对数平均摩尔浓度）}\tag{1-85}$$

其中下标A——溶质；B——惰性气；S——溶剂；

m——对数平均值；i——界面值；

o——两相总传质；e——与另一相成平衡的组成。

(4) 界面组成 x_{Ai}，y_{Ai}，c_{Ai}，p_i 的计算

一般认为在气液界面处溶质 A 的气相组成 y_{Ai}或 p_{Ai}与其液相组成 x_{Ai}或 c_{Ai}达到平衡状态，因此可由平衡方程式与界面两侧的传质方程式联立解得

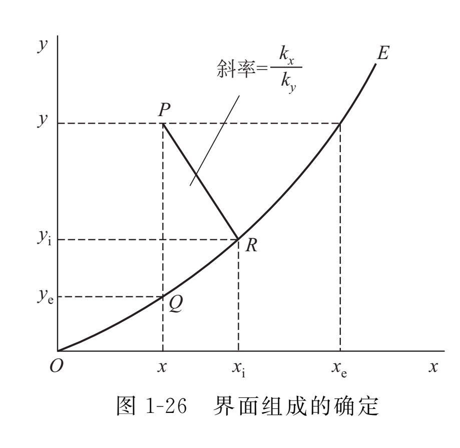


图 1-26　界面组成的确定

$$\begin{cases} y_{Ai}=f(x_{Ai})(\text{平衡方程}) \\ N_A=k_y(y_A-y_{Ai})=k_x(x_{Ai}-x_A) \end{cases}$$

或
$$\frac{y_A-y_{Ai}}{x_A-x_{Ai}}=-\frac{k_x}{k_y} \tag{1-86}$$

上式说明，在 $y-x$ 图中 $y_{Ai}-x_{Ai}$ 关系是一条通过定点 $P(y_A,x_A)$ 而斜率为 $-\frac{k_x}{k_y}$ 的直线，该直线与平衡线的交点 R 即代表界面（y_{Ai}，x_{Ai}），见图 1-26。

（5）总传质系数与单相传质系数的关系见表 1-37。对于稀溶液漂流因子为 1。

（6）控制阻力的概念

表 1-37　总传质系数与传质分系数的关系

推动力	稀　溶　液	浓　溶　液
p	$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{H'}{k_L}$	$\frac{1}{K_G}=\frac{p_{Bm}}{k_G p}+\frac{H'c_{Sm}}{k_L C_M}$
y	$\frac{1}{K_y}=\frac{1}{k_y}+\frac{m}{k_x}$	$\frac{1}{K_y}=\frac{(1-y)_m}{k_y(1-y)_{om}}+\frac{m(1-x)_m}{k_x(1-y)_{om}}$
Y	$\frac{1}{K_Y}=\frac{1}{k_Y}+\frac{m}{k_X}$	$\frac{1}{K_Y}=\frac{(1-Y)_m}{k_Y(1-Y)_{om}}+\frac{m(1-X)_m}{k_X(1-X)_{om}}$
c	$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{H'k_G}+\frac{1}{k_L}$	$\frac{1}{K_L}=\frac{p_{Bm}}{H'k_G p}+\frac{c_{Sm}}{k_L C_M}$
x	$\frac{1}{K_x}=\frac{1}{mk_y}+\frac{1}{k_x}$	$\frac{1}{K_x}=\frac{(1-y)_m}{mk_y(1-y)_{om}}+\frac{(1-x)_m}{k_x(1-x)_{om}}$
X	$\frac{1}{K_X}=\frac{1}{mk_Y}+\frac{1}{k_X}$	$\frac{1}{K_Y}=\frac{(1-Y)_m}{mk_Y(1-X)_{om}}+\frac{(1-X)_m}{k_Y(1-X)_{om}}$
	$K_X=mK_y$	$K_X=mK_y\frac{(1-x)_{om}}{(1-y)_{om}}$

由表 1-36、表 1-37 及式(1-79) 对比可见，$\frac{1}{k_G}$、$\frac{1}{k_L}$为某相内的传质阻力，则$\frac{1}{K_G}$、$\frac{1}{K_L}$等为相际传质的总阻力，由表 1-37 可见，相际传质总阻力为气液两相传质阻力之和（一般认为相界面上无传质阻力）。

若对于 m 或 H'很小的体系，即易溶气体，则 $m/k_x \ll \frac{1}{k_y}$，或 $H'/k_L \ll \frac{1}{k_G}$，则液相传质阻力相对很小可忽略，此时 $K_y=k_y$ 或 $K_G=k_G$，$p-p_e \approx p-p_i$，$y-y_e \approx y-y_i$ 称为气相阻力控制。

同理对于 m 或 H'很大的体系，即难溶气体，气相传质阻力可以忽略，$K_x \approx k_x$，$K_L \approx k_L$，$c_e-c \approx c_0-c$，$x_e-x \approx x-x_0$。传质阻力取决于液相，称液相阻力控制。

在确定设备形式与操作条件时，应设法降低控制阻力。

1.3.3　传质单元数与传质单元高度

1.3.3.1　定义

微分接触吸收设备所需的填料高度，可由传质单元数与传质单元高度法计算。

如图 1-27 所示填料高度为 Z、截面积为 A_T 的填料塔，气体通过微分高度 dZ 填料层时，若稳态操作，则传质速率等于气相中溶质量的减少速率（或液相中溶质量的增加速率）。

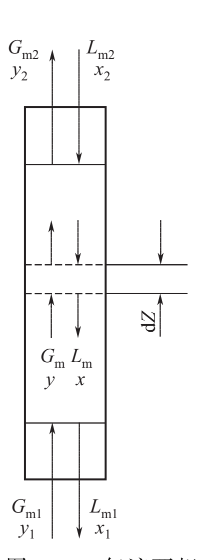


图 1-27　气液两相通过填料塔的组成变化

$$A_{\mathrm{T}}a_{\mathrm{e}}\mathrm{d}Z\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}=-\mathrm{d}(G_{\mathrm{u}}Ay)$$
$$=\mathrm{d}(L_{\mathrm{M}}A_{\mathrm{T}}x) \tag{1-87}$$

其中 a_{e} 为单位填料体积的有效传质表面，$\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$。

$$-\mathrm{d}G_{\mathrm{M}}=-G'_{\mathrm{M}}A_{\mathrm{T}}\mathrm{d}\left(\frac{y}{1-y}\right)=-G'_{\mathrm{M}}A_{\mathrm{T}}\ \frac{\mathrm{d}y}{(1-y)^2} \tag{1-88}$$

由传质速率方程　　$\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}=k_y\ \dfrac{y-y_{\mathrm{i}}}{(1-y)_{\mathrm{im}}}$　　(1-89)

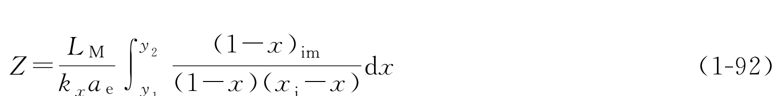
综合式(1-87)～式(1-89)，对全塔积分可得

$$Z=\int_1^2\mathrm{d}Z=G'_{\mathrm{M}}\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{\mathrm{im}}\mathrm{d}y}{k_ya_{\mathrm{e}}(1-y)^2(y-y_{\mathrm{i}})} \tag{1-90}$$

式(1-90)中，由于 k_y 大致与 $G_{\mathrm{M}}=G'_{\mathrm{M}}(1-y)$的 0.7～0.8 次方成正比，所以 $G'_{\mathrm{M}}/[k_ya(1-y)]$可近似地作为常数处理（取塔顶塔底的平均值），则

$$Z=\frac{G_{\mathrm{M}}}{k_ya_{\mathrm{e}}}\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{\mathrm{im}}}{(1-y)(y-y_{\mathrm{i}})}\mathrm{d}y \tag{1-91}$$

同理可得



$$Z=\frac{L_{\mathrm{M}}}{k_xa_{\mathrm{e}}}\int_{y_1}^{y_2}\frac{(1-x)_{\mathrm{im}}}{(1-x)(x_{\mathrm{i}}-x)}\mathrm{d}x \tag{1-92}$$

或按相际传质方程

$$Z=\frac{G_{\mathrm{M}}}{K_ya_{\mathrm{e}}}\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{\mathrm{om}}\mathrm{d}y}{(1-y)(y-y_{\mathrm{e}})} \tag{1-93}$$

$$=\frac{L_{\mathrm{M}}}{K_xa_{\mathrm{e}}}\int_{x_2}^{x_1}\frac{(1-x)_{\mathrm{om}}\mathrm{d}x}{(1-x)(x_{\mathrm{e}}-x)} \tag{1-94}$$

其余各种形式可类推。

在低浓度时 $1-y$，$1-x$，$(1-y)_{\mathrm{im}}$，$(1-x)_{\mathrm{im}}$都趋近于 1，可得

$$Z=\frac{G_{\mathrm{M}}}{k_ya_{\mathrm{e}}}\int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{y-y_{\mathrm{i}}} \tag{1-95}$$

$$Z=\frac{G_{\mathrm{M}}}{K_ya_{\mathrm{e}}}\int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{y-y_{\mathrm{e}}} \tag{1-96}$$

$$Z=\frac{L_{\mathrm{M}}}{k_xa_{\mathrm{e}}}\int_{x_2}^{x_1}\frac{\mathrm{d}x}{x_{\mathrm{i}}-x} \tag{1-97}$$

$$Z=\frac{L_{\mathrm{M}}}{K_xa_{\mathrm{e}}}\int_{x_1}^{x_2}\frac{\mathrm{d}x}{x_{\mathrm{e}}-x} \tag{1-98}$$

可见填料高度是两部分的乘积，积分号以内部分，分子项为气（液）相进出塔的浓度差，即分离要求，分母项部分为全塔的平均推动力，其商值为分离要求，为平均推动力的若干倍，意味着吸收过程难易的程度。定义为传质单元数 NTU 或 N。积分号以外部分具有长度因次，亦即传质单元数为 1 时的填料高度，表明填料塔的分离能力，定义为传质单元高度 HTU 或 H，显然体积传质系数 Ka_{e} 大，分离能力高，HTU 小。

$$Z=HTU\cdot NTU=HN \tag{1-99}$$

同理，HTU 及 NTU 的不同形式见表 1-38。

表 1-38　*HTU* 与 *NTU* 的定义式

项目	低浓体系		高浓体系	
	HTU	*NTU*	*HTU*	*NTU*
气相	$H_y=\frac{G_M}{k_y a_e}$	$N_y=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_i}$	$H_y=\frac{G_M}{k_y a_e(1-y)_m}$	$N_y=\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_m dy}{(1-y)(y-y_i)}$
液相	$H_x=\frac{L_M}{k_x a_e}$	$N_x=\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{x_i-x}$	$H_x=\frac{L_M}{k_x a_e(1-x)_m}$	$N_x=\int_{x_1}^{x_2}\frac{(1-x)_m dx}{(1-x)(x_i-x)}$
气相总	$H_{oy}=\frac{G_M}{K_y a_e}$	$N_{oy}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_e}$	$H_{oy}=\frac{G_M}{K_y a_e(1-y)_{om}}$	$N_{ox}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{om} dy}{(1-y)(y-y_e)}$
液相总	$H_{ox}=\frac{L_M}{K_x a_e}$	$N_{ox}=\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{x_e-x}$	$H_{ox}=\frac{G_M}{K_x a_e(1-x)_{om}}$	$N_{ox}=\int_{x_1}^{x_2}\frac{(1-x)_{om} dx}{(1-x)(x_e-x)}$

单相传质单元 H_x、H_y 与总传质单元数 H_{ox}、H_{oy} 的关系如下。

高浓体系：
$$H_{oy}=\frac{(1-y)_m}{(1-y)_{om}}H_y+\frac{mG_M(1-x)_m}{L_M(1-y)_{om}}H_x \tag{1-100}$$

$$H_{ox}=\frac{(1-x)_m}{(1-x)_{om}}H_x+\frac{L_M(1-y)_m}{mG_M(1-x)_{om}}H_y \tag{1-101}$$

低浓体系：
$$H_{oy}=H_y+\frac{mG_M}{L_M}H_x \tag{1-102}$$

$$H_{ox}=H_x+\frac{L_M}{mG_M}H_y \tag{1-103}$$

1.3.3.2　传质单元数的计算

(1) 平衡线与操作线均为直线（低浓体系）

① 对数平均推动力法

此情况下，推动力 Δy 与 y 亦成直线关系。

即
$$\frac{d(\Delta y)}{dy}=\frac{\Delta y_1-\Delta y_2}{y_1-y_2}$$

∴
$$N_{oy}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_e}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{\Delta y}=\frac{y_1-y_2}{\Delta y_1-\Delta y_2}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{d\Delta y}{\Delta y}$$
$$=\frac{y_1-y_2}{\Delta y_1-\Delta y_2}\ln\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}=\frac{y_1-y_2}{\Delta y_m} \tag{1-104}$$

$$\Delta y_m=\frac{\Delta y_1-\Delta y_2}{\ln\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}}\text{（称为对数平均推动力）} \tag{1-105}$$

$$\Delta y_1=y_1-y_{e1}，\Delta y_2=y_2-y_{e2}$$

其中，y_{e1}、y_{e2}分别为与 x_1、x_2 相遇的气相平衡组成。

同理
$$N_{ox}=\frac{x_1-x_2}{\Delta x_m}=\frac{x_1-x_2}{\frac{\Delta x_1-\Delta x_2}{\ln\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}}} \tag{1-106}$$

$$\Delta x_1=x_{e1}-x_1，\Delta x_2=x_{e2}-x_2$$

x_{e1}、x_{e2}分别为与 y_1、y_2 相遇的液相平衡组成。

当$\frac{1}{2}<\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}<2$或$\frac{1}{2}<\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}<2$时，可用算术平均值代替对数平均推动力。

② 吸收因子法

吸收因子$A=\frac{L_M}{G_M m}$为操作线斜率与平衡线斜率之比，反映吸收推动力的大小。

在m为常数时可通过物料衡算和亨利定律得解析解[3,4]

$$N_{oy}=\frac{1}{1-1/A}\ln\left[\left(1-\frac{1}{A}\right)\left(\frac{y_1-mx_2}{y_2-mx_2}\right)+\frac{1}{A}\right] \tag{1-107}$$

$$N_{ox}=\frac{1}{1-A}\ln\left[(1-A)\left(\frac{x_1-y_2/m}{x_2-y_2/m}\right)+A\right] \tag{1-108}$$

$$A=\frac{L_M}{mG_M}$$

将式(1-107)、式(1-108) 标绘可得图1-28[40]。

由文献［41］导得，当吸收剂中溶质浓度x_2很低时$mx_2\approx0$，吸收率ϕ、A、N_{oy}的关系如下。

$$\phi=1-\left(1-\frac{\phi}{A}\right)\exp\left[-N_{oy}\left(1-\frac{1}{A}\right)\right] \tag{1-109}$$

对易溶气体或液气比很大的场合，$mG_M/L_M\to0$

$$\phi\approx1-\exp(-N_{oy}) \tag{1-110}$$

【例1-8】 用清水吸收混合气中的可溶组分A，混合气流量5000标准m^3/h，含A组分5%（V），要求A组分的吸收率为96%，吸收后溶液中含A8%（m），A的相对分子质量为58，平衡关系为$Y=1.5X$。

求① 当$H_{ox}=0.7$时，需要的填料高度Z。

② 求A的吸收率提高2%时的填料层高度。

解 ① $\phi=0.96$时的填料高度

a.
$$G'_M=\frac{5000}{22.4}(1-0.05)\text{kmol/h}=212.054\text{kmol/h}$$

$$Y_1=0.05/(1-0.05)=0.05263$$

$$\phi=1-Y_2/Y_1=0.96 \qquad Y_2=Y_1(1-0.96)=0.002105$$

$$X_1=\frac{8}{58}\bigg/\left(\frac{100-8}{18}\right)=0.02699$$

$$\Delta Y_m=\frac{(Y_1-mX_1)-(Y_2-mX_2)}{\ln\frac{Y_1-mX_1}{Y_2-mX_2}}=\frac{(0.05263-1.5\times0.02699)-0.002105}{\ln\frac{0.05263-1.5\times0.02699}{0.002105}}=0.0057288$$

$$N_{oy}=\frac{Y_1-Y_2}{\Delta Y_m}=\frac{0.05263-0.002105}{0.005728}=8.820$$

b. 由式(1-107) 求N_{oy}

$$A=\frac{L_M}{mG_M}=\frac{Y_1-Y_2}{mX_1}=\frac{0.05263-0.002105}{1.5\times0.02699}=1.248$$

$$N_{oy}=\frac{1}{1-1/1.248}\ln\left[\left(1-\frac{1}{1.248}\right)\left(\frac{0.05263}{0.002105}\right)+\frac{1}{1.248}\right]=8.820$$

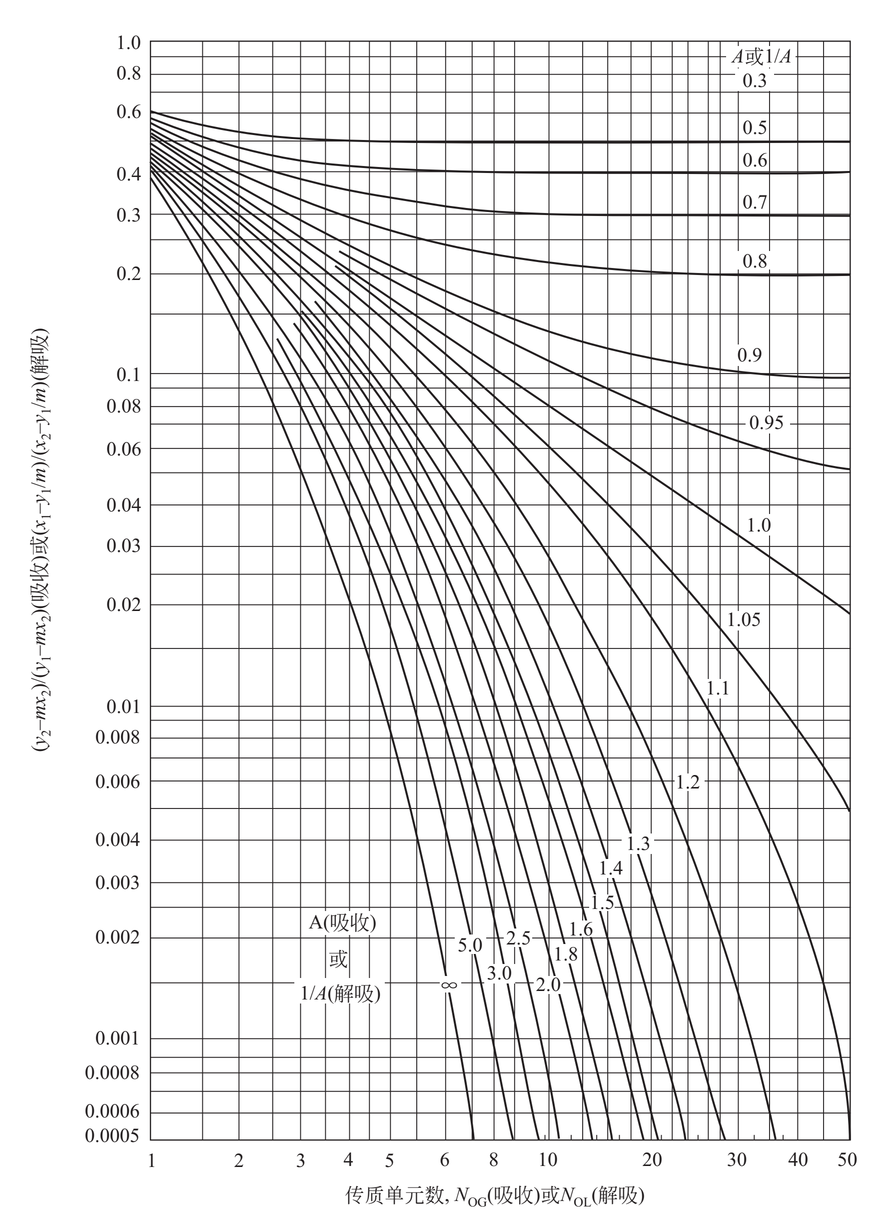


图 1-28　填料吸收塔或解吸塔传质单元数计算图

c. 由式(1-109) 可得，$N_{oy}=-\ln\left[\dfrac{(1-\phi)}{(1-\phi/A)}\right]\Big/\left(1-\dfrac{1}{A}\right)$

$$N_{oy}=-\ln\left[(1-0.96)\Big/\left(1-\frac{0.96}{1.248}\right)\right]\Big/\left(1-\frac{1}{1.248}\right)=8.82$$

三种解法完全一致，∴$Z=0.7\times8.82\text{m}=6.174\text{m}$。

② $\phi=0.98$

$$Y_2=Y_1(1-0.98)=0.001053$$

$$A=\frac{Y_1-Y_2}{1.5\times0.02699}=1.274$$

$$N_{oy}=-\ln[(1-0.98)/(1-0.98/1.274)]/(1-1/1.274)=11.37$$

$$Z=11.37\times0.7\text{m}=7.96\text{m}$$

（2）平衡线与操作线均为曲线的一般情况

① 近似法

当 $(1-y)/(1-y_1)$ 或 $(1-y)/(1-y_e)<2$ 时，可推得[42]

$$N_y=\int_{y_2}^{y_1}\frac{\text{d}y}{y-y_i}+\frac{1}{2}\ln\frac{1-y_2}{1-y_1} \tag{1-111}$$

$$N_{oy}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{\text{d}y}{y-y_e}+\frac{1}{2}\ln\frac{1-y_2}{1-y_1} \tag{1-112}$$

其余类推。

② 数值积分法

计算步骤如下。

a. 在 $y=y_1\sim y_2$ 范围内，将 y 作 N（偶数）等分，$\Delta y=(y_1-y_2)/N$，然后分别计算出各点的 y 值，$y_j=y_2+j\cdot\Delta y$（$j=1\sim N$）。

b. 由物料衡算式求与 y_i 相遇的 x_j

$$G'_{\text{M}}\left(\frac{y_i}{1-y_i}-\frac{y_2}{1-y_2}\right)=L'_{\text{m}}\left(\frac{x_j}{1-x_j}-\frac{x_2}{1-x_2}\right) \tag{1-113}$$

c. 平衡关系的求定。如亨利系数或平衡系数非常数，可用有关平衡曲线或实验数据通过拟合或用插值法求得 $y_i=f(x_i)$ 平衡关系。

文献［43］介绍了运用三次样条函数插值计算平衡关系。对 $n+1$ 个离散的平衡数据：

$$(x_0,y_0),(x_1,y_1),(x_2,y_2),\cdots\cdots,(x_k,y_k),\cdots\cdots,(x_n,y_n)$$

$$x_0<x_1<x_2<\cdots\cdots<x_k<\cdots\cdots x_n$$

在 $(x_0\sim x_n)$ 上的三次样条函数为

$$y=f(x)=\left[\frac{3}{h_k^2}(x_{k+1}-x)^2-\frac{2}{h_k^3}(x_{k+1}-x)^3\right]y_k+\left[\frac{3}{h_k^2}(x-x_k)^2-\frac{2}{h_k^3}(x-x_k)^3\right]y_{k+1}$$
$$+h_k\left[\frac{1}{h_k^2}(x_{k-1}-x)^2-\frac{1}{h_k^3}(x_{k+1}-x)^3\right]m_k-h_k\left[\frac{1}{h_k^2}(x-x_k)^2-\frac{1}{h_k^3}(x-x_k)^3\right]m_{k-1} \tag{1-114}$$

其中，$h_k=x_{k-1}-x_k$。

m_k 可由解以下方程组得出。

$$\begin{cases}\lambda_k m_{k-1}+2m_k+\mu_k m_{k-1}=C_k(k=1,2,\cdots,n-1) & (1\text{-}115)\\ 2m_0+m_1=\dfrac{3}{h_0}(y_1-y_0) & (1\text{-}116)\\ m_{n-1}+2m_0=\dfrac{3}{h_{n-1}}(y_n-y_{n-1}) & (1\text{-}117)\end{cases}$$

其中
$$\lambda_k=\frac{h_k}{h_{k-1}-h_k},\ \mu_k=1-\lambda_k$$

$$C_k=3\left[\frac{\lambda_k}{h_{k-1}}(y_k-y_{k-1})+\frac{\mu_k}{h_k}(y_{k+1}-y_k)\right]\quad(k=1,2,\cdots,n-1)$$

式(1-115) 为含 $n+1$ 个未知 m_k 的线性方程组：

$$\begin{bmatrix} 2 & \mu_0 & & & & \\ \lambda_1 & 2 & \mu_1 & & & \\ & \lambda_2 & 2 & \mu_2 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & \lambda_{n-1} & 2 & \mu_{n-1} \\ & & & & \lambda_n & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_0 \\ m_1 \\ m_2 \\ \cdots \\ m_{n-1} \\ m_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \cdots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix}$$

可用追赶法解得 m_0，m_1，……，m_n，代回式(1-115)即得平衡关系 $y=f(x)$。

d. 界面组成 y_i（或 x_i）的计算。联立求解传质速度方程 $k_y a(y-y_i)=k_x a(x_i-x)$ 和平衡方程 $y_i=f(x_i)$，由于平衡关系用三次样条函数计算，因而有连续的一阶导数，可用牛顿迭代法求解。

令 $$F=y=\frac{k_x}{k_y}(x_i-x)-f(x_i) \tag{1-118}$$

$$F_1=-k_x/k_y-f'(x_i) \tag{1-119}$$

$$x_i^{k+1}=x_i^k-F/F_1 \tag{1-120}$$

式中，x_i^{k+1}、x_i^k 分别为第 $k+1$ 次和 k 次的迭代值。

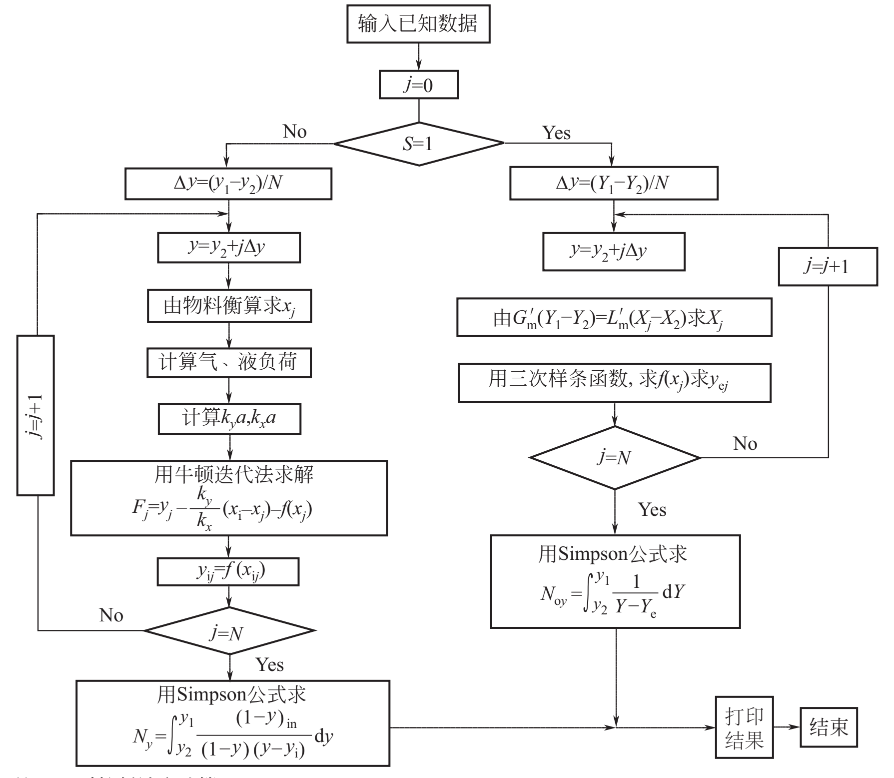
计算至 $|F|\to 0$ 或 $<1\times10^{-6}$，则 x_i^{k+1} 为所求。

e. 由Simpson数值积分法求 $\int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{y-y_i}$ 或 $\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{im}\mathrm{d}y}{(1-y)(y-y_i)}$ 之值，在 k_y、k_x 随气液负荷变化甚大的场合，甚至可直接计算 $Z=\int_{y_2}^{y_1}\frac{G(1-y)_{im}\mathrm{d}y}{k_y a(1-y)(y-y_i)}$

$$N_y=\int_{y_2}^{y_1}f(y)\mathrm{d}y=\frac{\Delta}{3}(f_0+4f_1+2f_2+\cdots\cdots+2f_{N-2}+4f_{N-1}+f_N) \tag{1-121}$$

其中 $\Delta=(y_1-y_2)/N$；$f_0=f(y_2)$；$f_N=f(y_1)$。

以上方法不难用计算机计算，程序框图如下。



注：S=1时按低浓度计算。

1.3.4 传质系数和有效传质表面的通用关联式

根据实验研究得到的传质系数与传质单元高度的数据与关联式已发表过很多，有关手册[1~3]及专论[44]中都已做了介绍及评述。文献［10］中曾详细地介绍了公认较可靠的孟山都模型[45]及恩田模型。但这些模型都局限于拉西环、弧鞍等传统填料。近年来，工业中已广泛应用了许多高效率的新型填料，如阶梯环（CMR）、环矩鞍（Intalox）以及各种波纹规整填料（Mellapak、Gempak、Montz 等），本节着重介绍近期内发表的新型填料的数据与关联式。

1.3.4.1 Billet 模型

Billet 等[46,47]基于 Higbie 的溶质渗透理论及填料流体力学规律导出液相传质分系数（体积传质系数）。

$$k_L a_e = C_L \left(\frac{g}{\nu_L}\right)^{1/6} \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{1/2} u_L^{1/3} a^{2/3} \left(\frac{a_e}{a}\right) \tag{1-122}$$

式中 k_L——液相体积传质分系数，1/s；

a_e——有效传质比表面，m^2/m^3；

g——重力加速度，m/s^2；

ν_L——液体运动黏度，m^2/s；

D_L——溶质在液相的扩散系数，m^2/s；

$d_h=\frac{4\varepsilon}{a}$——填料水力直径，m；

a，ε——填料的比表面（m^2/m^3）和空隙率（m^3/m^3）；

u_L——液体的表观速度，$m^3/(m^2 \cdot s)$；

C_L——与填料形状、材料、尺寸有关的系数，见表 1-39。

有效传质面积分率 a_e/a 按下式计算

$$a_e/a = 3\varepsilon^{0.5} Re_L^{-0.2} We_L^{0.75} Fr_L^{-0.45}$$

$$= 3\varepsilon^{0.5} \left(\frac{u_L}{a\nu_L}\right)^{-0.2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L}{a\sigma_L}\right)^{0.75} \left(\frac{a u_L^2}{g}\right)^{-0.45} \tag{1-123}$$

式中 σ_L——液体表面张力，kg/s^2；

ρ_L——液体密度，kg/m^3。

液相传质单元高度 H_L（m），由式(1-122)、式(1-123) 可得

$$H_L = \frac{1}{C_L} \left(\frac{\nu_L}{g}\right)^{1/6} \left(\frac{d_h}{D_L}\right)^{1/2} \left(\frac{u_L}{a}\right)^{2/3} \left(\frac{1}{a_e/a}\right) \tag{1-124}$$

严格地说式(1-122)、式(1-124) 只适用于气速低于载点气速，否则可用下式

$$k_L a_e = 12^{1/2} C_L a u_{L_d}^{1/2} \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{1/2} \frac{a_e}{a} \tag{1-125}$$

其中 u_{L_d} 为有效液体速度，m/s；

$$u_{L_d} = \frac{u_L}{h_L} \tag{1-126}$$

h_L 为液体存留分率。

$$h_L = h_{Ls} \left[1 + 1.2 \left(\frac{u_v}{u_{vf}}\right)^{1/3} \right] \tag{1-127}$$

载点的 h_{Ls} 可用下式计算

$$h_{Ls}=\left(12\frac{a^2u_L\nu_L}{g}\right)^{1/3}(a_h/a)^{2/3} \tag{1-128}$$

a_h 为填料的水力学面积，m^2/m^3。

当 $Re_L<5$，

$$\frac{a_h}{a}=C_hRe_L^{0.15}Fr_L^{0.1}=C_h\left(\frac{u_L}{a\nu_L}\right)^{0.15}\left(\frac{u_L^2a}{g}\right)^{0.1} \tag{1-129}$$

当

$$Re_L\geqslant 5,\ \frac{a_h}{a}=C_h\cdot 0.85\cdot Re_L^{0.25}Fr_L^{0.1} \tag{1-130}$$

式中，系数 C_h 见表 1-39；u_{vf}为填料的泛点气速，m/s。

$$u_{vf}=\sqrt{2}\cdot C_f\left[FP\left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.2}\right]^{n_f}(\varepsilon-h_{Lf})^{1.5}\left(\frac{\rho_Lh_{Lf}}{\rho_va\varepsilon}\right)^{0.5} \tag{1-131}$$

式中　$FP=\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}}$为流动参数；

当 $FP\leqslant 0.4$，$n_f=-0.194$；

$FP>0.4$，$n_f=-0.708$；

G，L——气、液质量流量，kg/h；

h_{Lf}——泛点时液体存留分率；

$$h_{Lf}=2.2h_{Ls}\left(\frac{\nu_L}{\nu_W}\right)^{0.05} \tag{1-132}$$

ν_W——20℃水的运动黏度；

载点气速 u_{vs}可用下式计算

$$u_{vs}=C_s\left[FP\left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.4}\right]^{n_s}(\varepsilon-h_{Ls})\left(\frac{h_{Ls}\rho_L}{a\rho_V}\right)^{0.5} \tag{1-133}$$

$FP\leqslant 0.4$，$n_s=-0.326$；

$FP>0.4$，$n_f=-0.723$；

C_f，C_s——系数，见表 1-40。

根据同样的理论，Billet 给出气相传质分系数 k_Ga_e 如下。

$$k_Ga_e=C_v\frac{a^2}{2\varepsilon^{0.5}}(\varepsilon-h'_L)^{-0.5}D_VRe_v^{0.75}Sc_v^{1/3}\left(\frac{a_e}{a}\right) \tag{1-134}$$

相应的气相传质单元高 H_G 为

$$H_G=C_v^{-1}\frac{2\varepsilon^{0.5}}{a}(\varepsilon-h'_L)^{1/2}\frac{u_v}{D_v}Re_V^{-0.75}Sc_v^{-1/3}\left(\frac{a}{a_e}\right) \tag{1-135}$$

式中　$h'_L=\left(12\frac{a^2u_L\nu_L}{g}\right)^{1/3}$；　(1-136)

$Re_v=\frac{u_v}{a\nu_v}$；

$Sc_v=\frac{\nu_v}{D_v}$；

u_v——气体表观速度，m/s；

D_v——溶质在气相的扩散系数，m^2/s；

C_v——系数，见表 1-39；

$\nu_v=\mu_v/\rho_v$——气体运动黏度，m^2/s。

表 1-39　一些填料的 C_L，C_V，a，ε

填　料	材　质	尺　寸 /mm	N /(个/m^3)	a /(m^2/m^3)	ε /(m^3/m^3)	C_L	C_V
鲍尔环	金属	50	6242	112.6	0.951	1.192	0.410
		38	15772	149.6	0.952	1.227	0.341
		25	53900	223.5	0.954	1.440	0.336
	塑料	50	6765	111.1	0.919	1.239	0.368
		35	17000	151.1	0.906	0.856	0.380
		25	52300	225.0	0.887	0.905	0.446
	瓷	50	6215	116.5	0.783	1.227	0.415
拉西环	瓷	50	5990	95	0.83	1.416	0.21
		38	13275	118	0.68	1.536	0.23
		25	47700	190	0.68	1.361	0.412
		13	378000	370	0.64	1.367	0.265
弧鞍 (Berl)	瓷	38	24928	164	0.70	1.568	0.244
		25	80080	260	0.68	1.246	0.387
		13	691505	545	0.65	1.364	0.232
矩鞍	瓷	13	730000	625	0.78	1.677	0.488
Ralu 规整	金属	250		250	0.945	1.334	0.385
脉冲规整	金属	250		250	0.975	0.983	0.270
蒙茨规整	金属	B1-200		200	0.979	0.971	0.390
		B1-300		300	0.930	1.165	0.422
	塑料	C1-200		200	0.954	1.006	0.412
		C2-200		200	0.900	0.739	

Billet 认为影响填料层流体力学和传质的因素是共同的，诸如系统物性，填料特性和两相流动状态。对许多气膜控制的吸收、解吸（及精馏）过程，文献［46］给出以下关联式。

当 $u_L<15m^3/(m^2\cdot h)$ 时

$$H_{OG}=\frac{A(\varepsilon-h_L)^3}{\xi_L(a/2+2/D_T)}Sc_V^{2/3}(L/V)^{-0.33} \tag{1-137}$$

当 $u_L>15m^3/(m^2\cdot h)$时

$$H'_{OG}=H_{OG}(u_L<15)\times\left(\frac{15}{3600u_L}\right)^{-0.33} \tag{1-138}$$

式中　ξ_L——两相流阻力系数；

$$\xi_L=C_pW\left(\frac{54}{Re'_V}+\frac{1.8}{(Re'_V)^{0.08}}\right)\left(\frac{\varepsilon-h_L}{\varepsilon}\right)^{1.6} \tag{1-139}$$

A，C_p——与填料有关的系数，见表 1-40；

W——与润湿程度有关的系数；

$$W=\left[\exp\left(\frac{Re_L}{200}\right)\right]\left(\frac{h_L}{h_{Ls}}\right)^{0.3} \tag{1-140}$$

当操作气速 $u_v<u_{vs}$时，$h_L=h_{Ls}$，

$$Re'_V=\frac{6u_v}{a\nu_L}\cdot f_s$$

f_s——壁效应因子，$f_s=\left(1+\frac{4}{aD_T}\right)^{-1}$；

$$Re_L=\frac{u_L}{a\nu_L} \tag{1-141}$$

表 1-40　一些填料的 C_f、C_h、A、C_p、C_s

填　料	材质	尺寸或规格/mm	a /(m²/m³)	ε /(m³/m³)	C_f	C_h	A	C_p	C_s
鲍尔环	金属	50	112.6	0.951	1.580	0.784	36.98	0.763	2.725
		38	149.6	0.952			66.59	1.003	
		25	223.5	0.954	2.083	0.719	61.18	0.957	2.627
	塑料	50	111.1	0.919	1.757	0.593	36.30	0.698	2.816
		35	151.1	0.906	1.742	0.718	65.36	0.927	2.654
		25	225.0	0.887	2.064	0.528	81.66	0.865	2.696
	陶瓷	50	116.5	0.783	1.913	0.770	56.94	0.662	2.846
		25	175.1	0.790			112.39	1.242	
阶梯环 CMR	金属	3	100.0	0.98			26.87	0.435	
		1.5	185.7	0.972	1.841	0.935	48.63	0.632	2.697
		1.0	249.4	0.971	1.996	1.040	51.70	0.641	2.703
		0.5	354.8	0.955	2.178	1.338	75.31	0.882	2.644
Mellapak (规整)	金属	250	250	0.97	2.464	0.960 (塑料)	16.56	0.292	3.157
Gempak (规整)	金属	A2	202	0.979	2.099	0.678	21.62	0.344	2.986
Mont2 (规整)	金属	B1-200	200	0.979	2.339	0.626	30.83	0.355	3.116
		B1-300	300	0.930	2.464	0.547	24.68	0.295	3.098
	塑料	C1-200	200	0.954			41.61	0.453	
		C2-300	300	0.900	1.973		31.06	0.252	
脉冲 (规整)	金属	250	250	0.975	1.996	0.431	32.52	0.262	2.610

【例 1-9】 于 1atm 及 20℃时用水吸收低浓度的氨，所用填料为 ϕ50mm 金属鲍尔环，气体的质量流速为 3660kg/(m²·h)，液体的质量流速为 7320kg/(m²·h)。试用 Billet 模型求 k_La_e，k_Ga_e，K_{OG}，H_{OG}。

塔径 $D_T=1$m，填料层高 5m，亨利系数 $H'=0.014$atm·m³/kmol

解　(1) 求k_La_e，H_L

20℃时 $D_L=2.16\times10^{-9}$ m²/s，$\mu_L=0.001$Pa·s，$\rho_L=1000$kg/m³，$\rho_v=1.2$kg/m³，$\gamma_L=\mu_L/\rho_L=1\times10^{-4}$ m²/s，$\sigma=0.072$N/m。

ϕ50 金属鲍尔环 $a=112.6$m²/m³，$\varepsilon=0.951$

$d_h=4\varepsilon/a=4\times0.951/112.6m=3.378\times10^{-2}$m

$C_L=1.192$(表 1-39)

$u_L=7320/1000/3600$m/s$=2.033\times10^{-3}$m/s

$$\frac{a_e}{a}=3\varepsilon^{0.5}Re_L^{-0.2}We^{0.75}Fr^{-0.45}$$

$$Re_L=\frac{u_L}{112.6\times1\times10^{-6}}=\frac{2.033\times10^{-3}}{112.6\times10^{-6}}=18.06$$

$$We_L=\frac{u_L^2\rho_L}{a\sigma_L}=\frac{(2.033\times10^{-3})^2\times1000}{112.6\times0.072}=5.10\times10^{-4}$$

$$Fr_L=\frac{au_L^2}{g}=\frac{112.6\times(2.033\times10^{-3})^2}{9.81}=4.746\times10^{-5}$$

$$\frac{a_e}{a}=3\times0.951^{0.5}\times18.06^{-0.2}\times(5.10\times10^{-4})^{0.75}(4.746\times10^{-5})^{-0.45}$$

$$=0.491$$

由式(1-122)

$$k_La_e=1.192\left(\frac{9.81}{1\times10^{-5}}\right)^{1/6}\left(\frac{2.16\times10^{-9}}{3.378\times10^{-2}}\right)^{0.5}(2.033\times10^{-3})^{1/3}$$

$$k_La_e=1.192\left(\frac{9.81}{1\times10^{-5}}\right)^{1/6}\left(\frac{2.16\times10^{-9}}{3.378\times10^{-2}}\right)^{0.5}(2.033\times10^{-3})^{1/3}$$

$(112.6)^{2/3}(0.491)=6.397\times10^{-3}$　1/s=23.03kmol/m^3·h(kmol/m^3)

验证气速是否低于载点：

操作气速 $u_V=(3660/\rho_v)\div3600=3660\div1.2\div3600$m/s=0.847m/s

由表 1-40，查知填料 $C_s=2.725$，$C_h=0.784$

由式(1-130)，$\frac{a_h}{a_e}=0.784\times0.85\times18.06^{0.25}(4.746\times10^{-5})^{0.1}=0.508$

由式(1-128)，$h_{Ls}=\left(12\times\frac{112.6^2\times2.033\times10^{-3}\times1\times10^{-6}}{9.81}\right)^{1/3}\times0.508^{\nu/\sigma}=2.011\times10^{-2}$

流动参数
$$FP=\frac{7320}{3660}\sqrt{\frac{1.2}{1000}}=0.0693$$

$$n_s=-0.326$$

由式(1-133)，$u_{vs}=2.725\left[0.0693\times\left(\frac{0.001}{1.8\times10^{-3}}\right)^{0.4}\right]^{-0.326}(0.951-0.02011)\left(\frac{0.02011\times1000}{112.6\times1.2}\right)^{0.5}$

$$=1.38\text{m/s}$$

$u_v<u_{vs}$，故式(1-122) 适用。

$$H_L=\frac{L}{k_La_e}=\frac{7320/1000/3600}{6.397\times10^{-3}}\text{m}=0.318\text{m}$$

(2) 求k_Ga_e，H_G

20℃时，$\mu_v=1.8\times10^{-5}$Pa·s，$D_v=1.9\times10^{-6}$m^2/s

$$Sc_v=\frac{\nu_v}{D_v}=\frac{1.8\times10^{-5}/1.2}{1.9\times10^{-5}}=0.79$$

查表 1-39，D_g50 鲍尔环 $C_v=0.410$

由式(1-136)　$h'_c=\left(12\times\frac{112.6^8\times2.033\times10^{-3}\times1\times10^{-6}}{9.81}\right)^{1/3}=0.0316$

$$Re_v=\frac{0.847\times1.2}{112.6\times1.8\times10^{-5}}=501.5$$

$$Sc_v=\frac{\nu_v}{D_v}=\frac{1.8\times10^{-5}/1.2}{1.9\times10^{-5}}=0.79$$

由式(1-134)

$$k_G a_e = 0.41\frac{112.6^2}{2\times 0.951^{0.5}}(0.951-0.0316)^{0.5}\times 1.9\times 10^{-5}$$
$$\times 501.5^{0.75}\times 0.79^{1/3}\times 0.491 = 2.54\text{s}^{-1}$$

$$H_G = \frac{0.847}{2.54}\text{m} = 0.333\text{m}$$

$$k_G a_e = \frac{G_M}{pH_G} = \frac{3660/28.8}{(1)(0.333)}\text{kmol/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm)} = 381.2\text{kmol/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm)}$$

(3) 求K_{OG}，H_{OG}

已知氨在水中的亨利系数 $H' = 0.014(\text{atm}\cdot\text{m}^2)/\text{kmol}$

$$K_G a_e = \frac{1}{\left(\frac{1}{381.2}+\frac{0.014}{23.03}\right)}\text{kmol/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm)} = 309.48\text{kmol/(m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm)}$$

$$H_{OG} = \frac{3660/28.8}{309.48\cdot\ (1)}\text{m} = 0.41\text{m}$$

(4) 用式(1-137) 求 H_{OG}

$$u_L = 2.033\times 10^{-3}\text{m/s} = 7.32\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}) < 15\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$$

由表 1-40，ϕ50 鲍尔环 $C_p = 0.763$，$C_f = 1.580$，$A = 36.98$

$$Re'_v = \frac{6\times 0.847\times 1.2}{112.6\times 1.8\times 10^{-6}}\left(1+\frac{4}{112.6}\right)^{-1} = 2905.7$$

$$Re_L = \frac{2.033\times 10^{-3}}{112.6\times 10^{-6}} = 18.06$$

$$W = \exp\left(\frac{18.06}{200}\right) = 1.095\ (u_v < u_{vs})$$

$$\xi_L = 0.763\times 1.095\left(\frac{64}{2905.7}+\frac{1.8}{2905.7^{0.08}}\right)\left(\frac{0.951-0.02011}{0.951}\right)^{1.5} = 0.787$$

$$H_{OG} = \frac{36.98}{0.96}\frac{(0.951-0.02011)^3}{112.6/2+2/1}\times 0.79^{1/3}\left(\frac{7320}{3660}\right)^{-0.38}\text{m} = 0.442\text{m}$$

1.3.4.2 SRP-Ⅱ模型[48~51]

Texas 大学分离研究计划（Separations Reseach Program）经多年研究，提出了规整填料的传质模型如下。

$$k_G = 0.054\left(\frac{D_v}{S}\right)\left[\frac{(u_{ve}+u_{Le})S}{\nu_v}\right]^{0.8}\left(\frac{\nu_v}{D_v}\right)^{0.13} \tag{1-142}$$

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_L u_{Le}}{\pi S}} \tag{1-143}$$

$$u_{ve} = \frac{u_v}{\varepsilon(1-h_L)\sin\theta} \tag{1-144}$$

$$u_{Le} = \frac{u_L}{\varepsilon h_L \sin\theta} \tag{1-145}$$

$$\frac{a_e}{a} = \frac{(We_L Fr_L)^{0.15}A_1 S^{A_2}F_{SE}}{Re_L^{0.2}\varepsilon^{0.6}(1-0.93\cos\gamma)(\sin\theta)^{0.3}}\left(\frac{1.2}{1+0.2e^{3\theta(u_L/2u_v)}}\right) \tag{1-146}$$

$$We_L = \frac{u_L^2 \rho_L S}{\sigma} \tag{1-147}$$

$$Fr_L = \frac{u_L^2}{S_g} \tag{1-148}$$

$$Re_L = \frac{u_L S}{\nu_L} \tag{1-149}$$

式中　S——波纹的边长，m；

θ——波纹与水平面的倾角，(°)；

$\cos\gamma$——润湿角，对金属、陶瓷、塑料材料：

$\sigma < \sigma_{ref}$ （N/m）时，$\cos\gamma = 0.9$；

$\sigma > \sigma_{ref}$ （N/m）时，$\cos\gamma = B_1 10^{B_2\sigma}$。

其它符号意义单位同前，所用系数见表 1-41。

表 1-41　SRP-Ⅱ模型中的参数

材　质	A_1	A_2	B_1	B_2	σ_{ref}	C_1	C_2	D_1	D_2	F_{SE}
金属板	29.12	0.36	5.21	−16.83	0.045	0.177	88.77	0.614	71.35	0.35 Flexipac
瓷	11.54	0.36	1.52	−3.51	0.065	0.244	0.00	0.532	92.22	0.46 Flexeramic
聚丙烯	21.67	0.13	5.58	−25.17	0.035	0.134	44.06	0.633	130.94	0.44 PP Mellapak

SRP-Ⅱ模型将传质与流体力学联系起来，式(1-144)、式(1-145）中含有液体存留分率 h_L

$$h_L = \left[\frac{4F_t}{S}\right]^{2/3} \left\{ \frac{3\mu_L u_L}{\rho_L g \varepsilon \sin\theta \left[\left(\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L}\right)\left(1 - \frac{\Delta p_{new}}{\Delta p_{flood}}\right)\right]} \right\}^{1/3} \tag{1-150}$$

$$\Delta p = (\Delta p)_{dry} [1 - (D_1 + D_2 S) h_L]^{-5} \tag{1-151}$$

$$\Delta p_{dry} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_{air,1bar}}\right)^{0.4} \left(\frac{C_1 \rho_v u_v^2}{S\varepsilon^2 (\sin\theta)^2} + \frac{C_2 \mu_L u_v}{S^2 \varepsilon \sin\theta}\right) \tag{1-152}$$

$$F_t = \frac{a'_e}{a} = \frac{(We_L Fr_L)^{0.15} A_1 S^{A_2}}{Re_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (1 - 0.93\cos\gamma)(\sin\theta)^{0.3}} \tag{1-153}$$

式中 $\sigma < \sigma_{ref}$ （N/m）时，$\cos\gamma = 0.9$；

$\sigma > \sigma_{ref}$ （N/m）时，$\cos\gamma = B_3 10^{B_4\sigma}$，

B_3、B_4 取自表 1-42。

表 1-42　材料的特性系数

材　　料	金　属　板	陶　　瓷	塑料(聚丙烯)
B_3	5.21	1.52	10.88
B_4	−16.83	−3.51	−30.92

$$\Delta p_{flood} \approx 1500 + 65000 u_L \tag{1-154}$$

Δp_{flood} 为泛点压降，Pa/m。

计算步骤：

① 令 $\Delta p_{new} = \Delta p_{dry}$；

② 由式(1-150)，式(1-151）计算 h_L，Δp；

③ 如$\Delta p \neq \Delta p_{new}$，则令 $\Delta p_{new}=\Delta p$；

④ 代入式(1-150)，式(1-151) 重新计算 h_L，Δp，到 $\Delta p \approx \Delta p_{new}$为止。

【例 1-10】 试计算 Mellapak 250Y 填料在 25℃，喷淋密度 $20m^3/(m^2 \cdot h)$ 下，以空气解吸水中氧的 $k_L a_e$、H_L、H_{OL}。空气速度 1.2m/s。

解 (1) Mellapak 250Y，$S=0.018m$，$\varepsilon=0.978$，$\theta=45°$，$\rho_L=1000$，$\rho_v=1.19kg/m^3$，$D_L=2.5\times10^{-9}m^2/s$，$\nu_L=1\times10^{-6}m^2/s$，$\mu_v=1.82Pa \cdot s$，$\sigma=73\times10^{-3}N/m$。

(2) 由式(1-152)$\Delta p_{dry}=\left[\dfrac{0.177\times1.19\times1.2^2}{0.018\times0.978^2\ (\sin45°)^2}+\dfrac{88.77\times1.82\times10^{-5}\times1.2}{0.018^2\times0.978\sin45°}\right]Pa/m=$ 43.9Pa/m

(3) $$We_L=\frac{u_L^2\rho_L S}{\sigma}=\frac{(20/3600)^2\times1000\times0.018}{73\times10^{-3}}=7.6\times10^{-3}$$

$$Fr_L=\frac{u_L^2}{Sg}=\frac{(20/3600)^2}{0.018\times9.81}=1.75\times10^{-4}$$

$$Re_L=u_L S/v_L=(20/3600)\times0.018/1\times10^{-6}=100$$

$$F_t=\frac{(7.6\times10^{-3}\times1.75\times10^{-4})^{0.15}\times29.12\times0.018^{0.36}}{100^{0.2}\times0.978^{0.6}[1-0.93\times5.21\times10^{(-16.83\times73\times10^{-3})}](\sin45°)^{0.3}}$$
$$=0.565$$

$$\Delta p_{flood}=1500+65\times10^3(20/3600)Pa/m=1861Pa/m$$

(4) 令 $\Delta p_{new}=43.9$ 代入式(1-150)

$$h_L=\left[\frac{4\times0.565}{0.018}\right]^{2/3}\left[\frac{3\times10^{-3}\times20/3600}{1000\times0.978\times9.81\sin45°\left(1-\dfrac{43.9}{1861}\right)}\right]^{1/3}$$
$$=0.0341$$

$$\Delta p=43.9/[1-(0.614+71.35\times0.018)\times0.0341]^5 Pa/m$$
$$=61.35Pa/m$$

(5) 令 $\Delta p_{new}=61.35$ 代入式(1-150)，得

$h_L=0.0342$

$\Delta p=61.4Pa/m$，$\Delta p \approx \Delta p_{new}$，$h_L$ 为所求。

(6) $$u_{Le}=\frac{20/3600}{0.978\times0.0342\sin45°}m/s=0.235m/s$$

(7) $$k_L=2\sqrt{\frac{2.5\times10^{-9}\times0.235}{\pi\times0.018}}=2.04\times10^{-4}$$

(8) $$\frac{a_e}{a}=F_t F_{SE}\left[\frac{1.2}{1+0.2e^{30(20/3600/2.4)}}\right]$$
$$=0.565\times0.35\times0.976=0.195$$

$$a_e=250\times0.195=48.75$$

(9) $$H_T=\frac{20/3600}{2.04\times10^{-4}\times48.75}m=0.56m$$

由于该系统是典型的液膜控制，故 $H_{OL}=H_L$。

据文献［52］报道，实测 Mellapak 250Y 的氧解吸 $H_{OL}\approx0.40m$。由于 SPR-Ⅱ模型的实

验数据大都取自精馏，已有若干文献报道该模型与吸收传质有一定偏差[53～55]。

1.3.4.3 修正的恩田（Onda）模型

恩田模型[56]被认为是置信度较高的传质系数计算方法，但只适用于不开孔的环、鞍形填料，而且操作速度一般在泛点气速的50%以下。近年来工业上广泛应用了各类高通透性的开窗填料，如鲍尔环、阶梯环、环矩鞍等。天津大学对这些填料进行了一系列的传质实验[57～59]，并对恩田模型进行了修正，其模型如下。

$$k_G = 0.237\eta^{1.1}\left(\frac{G}{a\mu_v}\right)^{0.7}\left(\frac{v_v}{D_v}\right)^{1/3}\left(\frac{aD_v}{RT}\right) \tag{1-155}$$

$$k_L = 0.095\eta^{0.4}\left(\frac{L}{a_e}\mu_L\right)^{2/3}\left(\frac{v_L}{D_L}\right)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L}g\right)^{1/3} \tag{1-156}$$

$$\frac{a_v}{a} = 1 - \exp\left[-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2}\right] \tag{1-157}$$

式中 G，L——气、液相质量流速，kg/（m^2·s）；

σ_c——填料材质的临界表面张力，见表1-43；

当操作速度过泛点气速的50%时，应对式(1-155)、式(1-156) 加以修正。

$$k'_G a_e = k_G a_e x_G \tag{1-158}$$

$$k'_L a_e = k_L a_e x_L \tag{1-159}$$

$$x_G = 1 + 9.5(u_v/u_{vf} - 0.5)^{1.4} \tag{1-160}$$

$$x_L = 1 + 2.6(u_v/u_{vf} - 0.5)^{2.2} \tag{1-161}$$

式中 u_{vf}——泛点气速，m/s。

适用范围 $D_g = 25 \sim 75$mm，$Re_L = 0.04 \sim 500$，$We_L = 1.2 \times 10^{-3} \sim 0.027$，$Fr = 2.5 \times 10^{-9} \sim 1.8 \times 10^{-2}$，$\sigma_c/\sigma = 0.3 \sim 2$，误差±30%，其中阶梯环的实测值比计算值低15%。

表1-43 材料的临界表面张力和形状系数

材质	钢	陶瓷	聚乙烯	碳	玻璃	聚氯乙烯	石蜡
σ_c/(dyn/cm)	75	61	33	56	73	40	20

η 为各类填料的形状系数，见下。

填料类型	拉西环	弧鞍	鲍尔环，阶梯环，环矩鞍
η	1	1.19	1.45

其它符号意义、单位同前。

【例1-11】 用水吸收空气中的SO_2，操作压力1atm。入口气：空气2700kg/h，SO_2 448kg/h；净化气出口：空气2700kg/h，SO_2 8.96kg/h，水汽34kg/s；吸收剂为清水，流量73000kg/h；塔底吸收液：水72966kg/h，SO_2 439kg/h；塔径1.2m，空速$u_v = 0.56$m/s，选用D_g38塑料鲍尔环，求H_{OG}。

解 （1）物性参数

$\rho_v = 1.383\text{kg/m}^3$，$\rho_L = 998.2\text{kg/m}^3$，$\mu_v = 0.0181\text{cP} = 0.0181 \times 10^{-3}\text{ Pa·s}$，$\mu_L = 1.0\text{cP} = 1 \times 10^{-3}\text{ Pa·s}$，$D_v = 0.108\text{cm}^2/\text{s} = 0.108 \times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$，$D_L = 1.47 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s} = 1.47 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$，$\sigma = 73\text{dyn/cm} = 73 \times 10^{-3}\text{N/m}$。

填料参数：$a = 155\text{m}^2/\text{m}^3$，$\varepsilon = 0.91$。

（2）$L = (73000 + 73405)/2\text{kg/h} = 73202.5\text{kg/h}$

$$u_L=73202.5\div998.2\div3600/\left(\frac{\pi}{4}1.2^2\right)\text{ m/s}=1.8\times10^{-2}\text{ m/s}$$

$$Re_L=\frac{1.8\times10^{-2}\times998.2}{155\times0.001}=116$$

$$Fr_L=155\times(1.8\times10^{-2})^2\div9.81=5.12\times10^{-3}$$

$$We_L=\frac{(1.8\times10^{-2})^2\times998.2}{155\times0.073}=2.86\times10^{-2}$$

（3）$a_e/a=1-\exp\left[-1.45\left(\frac{33}{73}\right)^{0.75}116^{0.1}\left(5.12\times10^{-3}\right)^{-0.05}\left(2.86\times10^{-2}\right)^{0.2}\right]=0.5606$

$$a_e=155\times0.5606\text{m}^2=86.9\text{m}^2$$

（4）$k_G=0.237\times1.45^{1.1}\left[\frac{3148\div(0.785\times1.2^2)\div3600}{155\times0.0181\times10^{-3}}\right]^{0.7}\left(\frac{0.0181\times10^{-3}}{1.383\times0.108\times10^{-4}}\right)^{1/3}$

$$\times\left(\frac{155\times0.108\times10^{-4}\times3600}{0.082\times293}\right)$$

$=0.237\times51.07\times1.066\times0.2508\times1.45\text{kmol/（m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm）}$

$=4.87\text{kmol/（m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm）}$

（5）$k_L=0.095\times1.45^{0.4}\left[\frac{73202.5\div3600\div(0.785\times1.2^2)}{86.9\times0.001}\right]^{2/3}\left(\frac{0.001\div998.2}{1.47\times10^{-9}}\right)^{-0.5}\left(\frac{0.001}{998.2}\times9.81\right)^{1/3}$

$=0.095\times1.450.4\times35\times0.0383\times2.142\times10^{-2}=3.165\times10^{-3}\text{m/s}$

$=11.394\text{m/h}$

（6）根据流体力学计算，知 $u_{vf}=0.98\text{m/s}$

$$u_v=3418\div\left(1.383\times3600\times\frac{\pi}{4}\times1.2^2\right)\text{ m/s}=0.56\text{m/s}$$

∴ $k'_G=4.87\times[1+9.5(0.56\div0.98-0.5)^{1.4}]=6.02$

$k'_L=11.394[1+2.6(0.56\div0.98-0.5)^{2.2}]=11.483$

由文献［58］查知亨利系数 $H=3.55\times10^3\text{kPa}$，$H'=0.6326$（atm・m³）/kmol

∴ $$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{6.02}+\frac{0.6326}{11.483}=0.2215$$

$$K_G=4.52\text{kmol/(m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm)}$$

$$K_Ga_e=4.52\times86.9=392.85$$

$$H_{OG}=\frac{G_M}{K_Ga_e\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)}=\frac{2700\div29+(448+9)\div2\div64}{392.85\times0.785\times1.2^2}\text{m}=0.22\text{m}$$

【例 1-12】 用修正恩田模型求 D_g50 环矩鞍（IMTP）在 25℃，$L=20\text{m}^3/（\text{m}^2\cdot\text{h}）$下，以空气解吸水中氧的 k_La_e，H_{OL}。

解（1）D_g50 环矩鞍 $a=86.6\text{m}^2/\text{m}^3$，$\varepsilon=0.971$，其它参数同例 1-10。

（2）$u_L=20\div3600\text{m/s}=5.56\times10^{-3}\text{m/s}$

$$Re_L=\frac{5.56\times10^{-3}}{86.6\times10^{-6}}=64.152$$

$$Fr_L=86.6\times(5.56\times10^{-3})^2\div9.81=2.725\times10^{-4}$$

$$We_L=\frac{0.00556^2\times1000}{86.6\times0.073}=4.88\times10^{-3}$$

$$a_e/a = 1 - \exp\left[-1.45\left(\frac{75}{73}\right)^{0.75} \times 64.152^{0.1}(2.725\times10^{-4})^{-0.05}(4.88\times10^{-3})^{0.2}\right]$$
$$= 0.6885$$

(3) $k_L = 0.095 \times 1.45^{0.4}\left(\frac{5.56\times10^{-3}}{86.6\times10^{-6}}\right)^{2/3}\left(\frac{1\times10^{-6}}{2.5\times10^{-9}}\right)^{-0.05}\left(\frac{0.001}{1000}\times9.81\right)^{1/3}\text{m/s}$

$$= 1.89\times10^{-3}\text{m/s}$$

$u_v < 0.5u_f$，故不需校正。

$$H_{OL} = H_L = \frac{5.56\times10^{-3}}{1.89\times10^{-3}\times86.6\times0.6885}\text{m} = 0.0494\text{m}$$

据文献［61］测定，$L=20\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 时，D_g50 Intalox 环矩鞍的氧解吸 H_{OL}（25℃）≈0.175m。

另据文献［62］测定，$L=20\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$，$u=0.6\sim1.0\text{m/s}$，$D_g$ 50 环矩鞍的氧解吸 $H_{OL(25℃)}\approx0.4\text{m}$。

上述诸例结果表明，通过关联式所计算出的结果，彼此之间，与实验测定结果之间，有可能相差不大，也有可能相距甚远。这是由于：模型中有关简化假定与实际情况不能完全相符；模型中所用实验数据与物性常数不能完全概括所有实际情况；模型实验范围受到限制；其它如填料材质对物料的润湿性能，液体分布与气流分布状况，端效应、壁效应等都可对模型的精确性有所影响。所以这些关联式仅做参考。

1.3.5 传质系数与传质单元高度的数据

以下介绍特定填料类型、尺寸、特定体系所得的实验数据与经验公式。在设计条件与它所规定的条件基本相符时可以引用，如条件不同，也可以根据这些数据用有关传质理论来进行类比估算。如多数模型中 $k_G \propto u_v^{0.7\sim0.8}D_v^{2/3}$……由此可得操作条件下的 k_G 与实验条件下的关系

$$\frac{k_{G(操作)}}{k_{G(实验)}} = A\left(\frac{u_{v操作}}{u_{v实验}}\right)^{0.7\sim0.8}\left(\frac{D_{操作}}{D_{实验}}\right)^{2/3}$$

(1) 活性热钾碱脱 CO_2 的传质系数 K_Ga_e（用鲍尔环）[63,64]

$$k_Ga_e = 0.0226\left(\frac{L}{\mu_L}\right)^{0.265}\left[1 + 1.283(F_{c2}-F_{c1})M\frac{\exp(0.012t)}{\exp(p_{CO_2})}\right] \tag{1-162}$$

式中 k_Ga_e——体积传质系数，kmol/（$\text{m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$）；

L——液体喷淋密度，kg/（$\text{m}^2\cdot\text{h}$）；

μ_L——液体黏度，$\text{kg}\cdot\text{s/m}^2$；

F_{c2}——出塔溶液转化率，kmol CO_2/kmol K_2CO_3；

F_{c1}——入塔溶液转化率，kmol CO_2/kmol K_2CO_3；

M——溶液浓度，kmol/m^3；

t——气相平均温度,℃；

p_{CO_2}——气相中 CO_2 分压，atm。

本式对本菲尔法和氨基乙酸法脱 CO_2 及再生大体上都适用。以天然气或石脑油为原料、鲍尔环为填料的体积传质系数约在 9.5～13kmol/($\text{m}^3\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$) 范围内。

(2) 用乙醇胺溶液吸收 CO_2 的 k_Ga_e[3]

$$k_Ga_e = F\left(\frac{L}{\mu_L}\right)^{2/3}\{1 + 5.7M(X_e - x)\exp[0.0067(t-32) - 3.4p_{CO_2}]\} \tag{1-163}$$

式中 μ_L——溶液黏度，cP；

X_e——CO_2 在溶液中的平衡浓度，kmol CO_2/kmol MEA；

F——根据填料类型与尺寸而定的系数：$\phi 3/8''$瓷环，$F=1.6\times10^{-2}$；$\phi 1''$瓷鞍，$F=1.2\times10^{-2}$；$\phi 1.5''\sim 2''$瓷环，$F=(2.2\sim3.3)\times10^{-3}$；$\phi 3/4''\times 2''$聚乙烯 Tellerette（泰勒花环），$F=1.6\times10^{-2}$；其它符号同式(1-162)。

（3）碳酸丙烯酯吸收 CO_2 的传质系数[3]

① 气相传质分系数 k_G

$$k_G=1.195\left[\frac{d_h G}{\mu_v(1-\varepsilon)}\right]^{-0.36}\left(\frac{\mu_v}{\rho_v D_v}\right)^{-2/3}\left(\frac{G_M}{p_{BM}}\right) \tag{1-164}$$

式中　k_G——单位为 kmol/（m^2·h·atm）；

d_h——填料当量直径，$d_h=\frac{4\varepsilon}{a}$，m；

G_M——气体摩尔流速，kmol/（m^2·h）；

G——气体质量流速，kg/（m^2·h）；

μ_v，ρ_v，D_v——分别为气体黏度，kg/（m·h），密度，kg/m^3，溶质扩散系数，m^2/h。

② 液体传质分系数 k_L

$$k_L=0.015\left(\frac{L}{a\mu_L}\right)^{0.5}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-0.5}\left(\frac{\mu_L g}{\rho_L}\right)^{1/3}(a\cdot d_p)^{0.4} \tag{1-165}$$

式中　K_L——单位为 m/h；

L——液体质量速度，kg/(m^2·h)；

μ_L，ρ_L，D_L——分别为液体黏度，kg/(m·h)，密度，kg/m^3，溶质在液相的扩散系数，m^2/h；

g——重力加速度，m/s^2。

其它符号同前。

（4）MDEA 溶液吸收 CO_2 的传质系数[64]

在常压、温度 30～70℃、MEDA 浓度 1.75～4.28kmol/m^3 条件下，用圆盘塔以流动循环法测定 MDEA 水溶液吸收 CO_2 的速率，得

$$k_G=H_{CO_2}\left[D_L k_2 C_{Am}^0(1-\alpha)\right]^{0.5} \tag{1-166}$$

式中　k_G——吸收传质系数，kmol/(m^2·s·MPa)；

C_{Am}^0——MDEA 在水中的初始浓度，kmol/m^3；

H_{CO_2}——溶解度系数；

$$\lg\left(\frac{H^0}{H}\right)=k_{s1}I_1+k_{s2}I_2+\cdots$$

其中，$H^0=\exp(A-B/T)$

$$A=12.212-0.4815C_{Am}^0-0.0467(C_{Am}^0)^2$$

$$B=2627.3-158.76C_{Am}^0-15.612(C_{Am}^0)^2$$

T——温度，K；

k_s、I——盐效应系数及离子强度，见 1.2.6；

D_L——CO_2 在溶液中的扩散系数，m^2/s，$D_L=6.109\times10^{-8}T/\mu_L^{0.54}$；

μ_L——溶液黏度，Pa·s；

α——转化度（溶液中吸收的 CO_2 摩尔数与 MDEA 摩尔数之比）；

k_2——二级反应速率常数，$m^3/(kmol \cdot s)$，$k_2=5.86\times10^6\exp(-\frac{3984}{T})$。

不同温度、不同浓度 MDEA 吸收 CO_2 速率数据汇总见表 1-44。

（5）在 ϕ50 瓷环填料塔中加压水洗吸收 CO_2 的体积传质系数[3]

$$K_La_e=28.5+1.94t \tag{1-167}$$

式中，t 为水温，℃。

此式适用于 $u_v=0.36m/s$，$L=130m^3/(m^2 \cdot h)$，操作压力 16atm 的条件。

表 1-44　MDEA 水溶液吸收 CO_2 数据

t/℃	C^0_{Am}/(kmol/m³)	α	k_2 /[m³/(kmol·s)]	$k_G\times10^5$ /[kmol/(m²·s·MPa)]
30	4.28	0.0989	11.30	3.169
		0.1780	11.78	2.792
		0.2492	11.59	2.436
		0.3142	12.75	2.252
40	1.75	0.1612	16.87	4.167
		0.4018	15.68	2.841
	3.04	0.1210	14.63	3.983
		0.3167	13.43	2.840
		0.5139	18.75	2.384
	4.28	0.1611	16.05	3.410
		0.2771	15.69	2.725
		0.3662	16.71	2.368
55	4.28	0.1782	32.19	4.600
		0.2782	30.29	3.702
70	4.28	0.1030	57.69	6.682
		0.1911	55.28	5.470

（6）用氨水吸收 CO_2 的体积传质系数[3]

$$K_Ga=4.13+0.644W_g+(6.97+0.141W_L)c \tag{1-168}$$

式中　K_Ga——kmol/(m³·h·atm)；

W_g，W_L——气相、液相质量流速，kg/(m²·s)；

c——水中氨的浓度，kmol/m³。

（7）用水吸收 NH_3 的体积传质系数[3]

$$K_Ga_e=0.076W_g^{0.57}W_L^{0.41} \tag{1-169}$$

（8）一些新型填料传质系数（或传质单元高度）的数据

① 阶梯环（CMR）及 GEMPAK 规整填料的传质系数[65]。4% NaOH 水溶液吸收 1% CO_2 时的体积传质系数；填料 GEMPAK 2A，1.5A，CMR1#、2#、3#，鲍尔环 ϕ1.5″、ϕ2″的实验数据见图 1-29～图 1-33。

② Mellapak 板波纹填料[66]。在 ϕ200 常压吸收塔中，测定了 Mellapak 250Y（塑）和 ϕ50 鲍尔环的传质单元高度，吸收体系为水吸收 SO_2，水吸收 NH_3，见图 1-34 和图 1-35。图中 L 为喷淋密度，gal/(ft·min)。

③ 环矩鞍（Intalox 或 IMTP）填料。在塔径 ϕ0.762m，填料高 3.05m 的设备内，用 4% NaOH 吸收 CO_2（入口浓度 1%），温度 24℃，碳酸盐含量 25%。在气体质量流速 1.22kg/(m²·s)，测得气相体积传质系数 K_Ga_e 和液体喷淋密度的关系[67]见图 1-36～图 1-38。

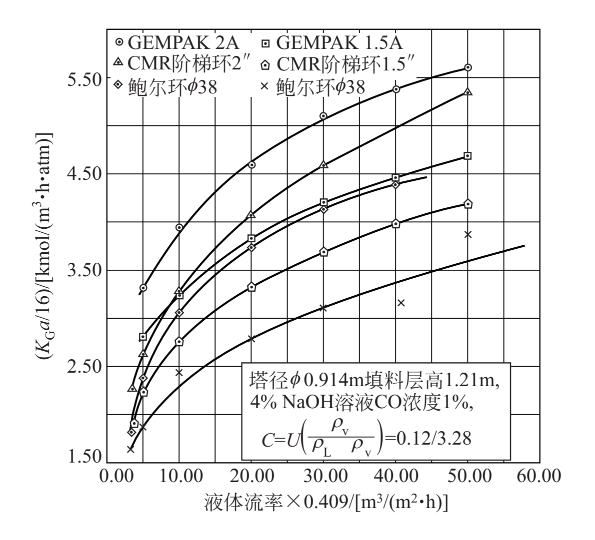


图 1-29　GEMPAC，2A、1.5A CMR 阶梯环，鲍尔环 K_Ga 与液体流速的关系

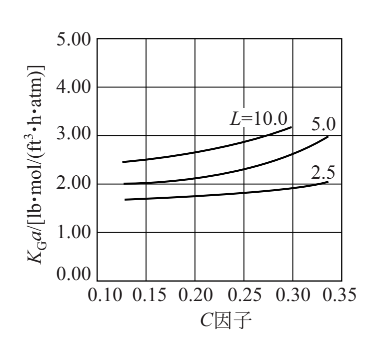


图 1-30　聚丙烯阶梯环 CMR 1#，K_Ga 与气体负荷因子 $C=u_v\left(\frac{\rho_v}{\rho_L-\rho_v}\right)^{0.5}$ 的关系，L 单位为 gal/(min・ft)

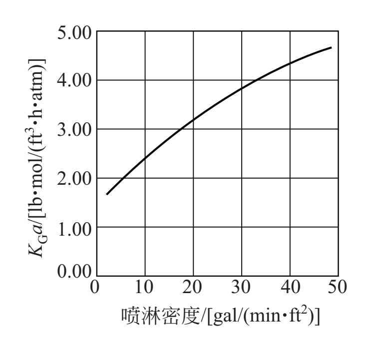


图 1-31　CMR 1#，$K_{OG}a$ 与 L［单位为 gal/(min・ft)］的关系

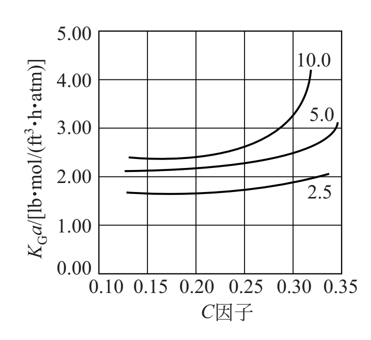


图 1-32　CMR 2A，$K_{OG}a$ 与 C 因子的关系

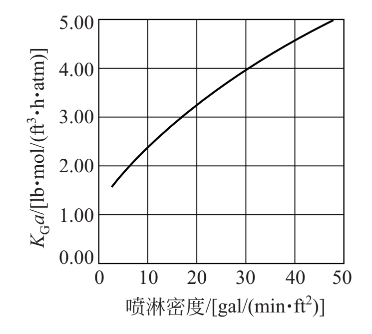


图 1-33　CMR 2A，$K_{OG}a$ 与 L 的关系

天津大学等在 ϕ600 塔中用水吸收氨测定了金属环矩鞍和阶梯环填料的气相传质单元高度 H_{OG}（m），见图 1-39～图 1-47[68]。

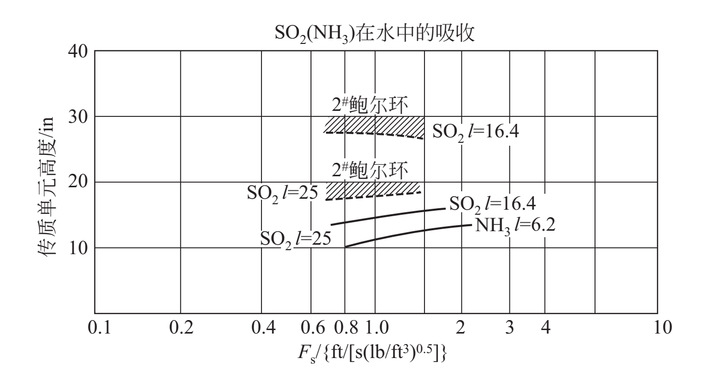


图 1-34 Mellapak 250Y 的传质单元高度与 F_s 关系 $1\text{ft}/[\text{s}(\text{lb}/\text{ft}^3)^{0.5}]=1.22\ \dfrac{\text{m}}{\text{s}}\left(\dfrac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)^{0.5}$

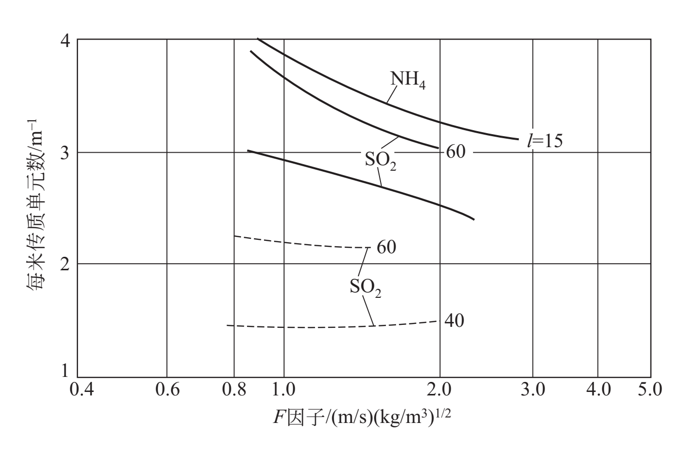


图 1-35 墨拉帕克（Mellapak）填料与鲍尔环在吸收中的比较（实线为苏尔士 Mellapak 250Y；虚线为鲍尔环）

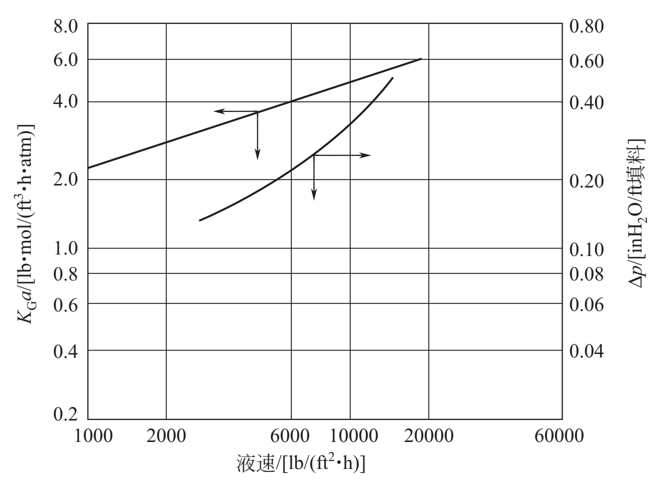


图 1-36 25# 金属环矩鞍填料的 K_Ga

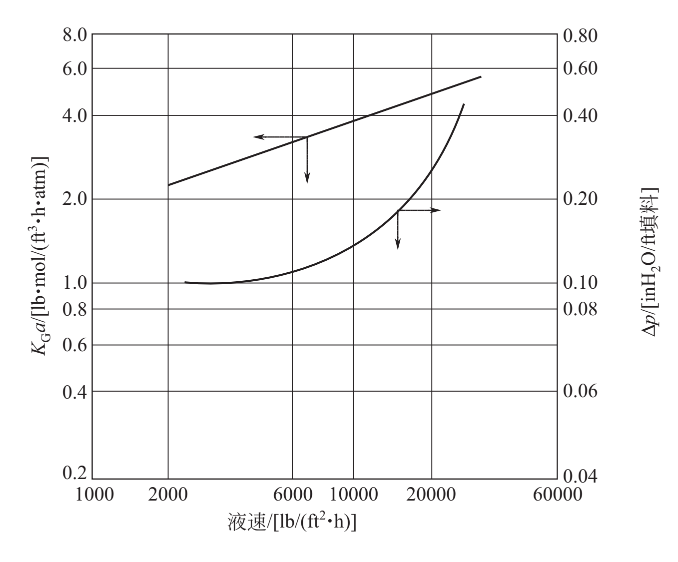


图 1-37　40[#] 金属环矩鞍填料的 K_Ga

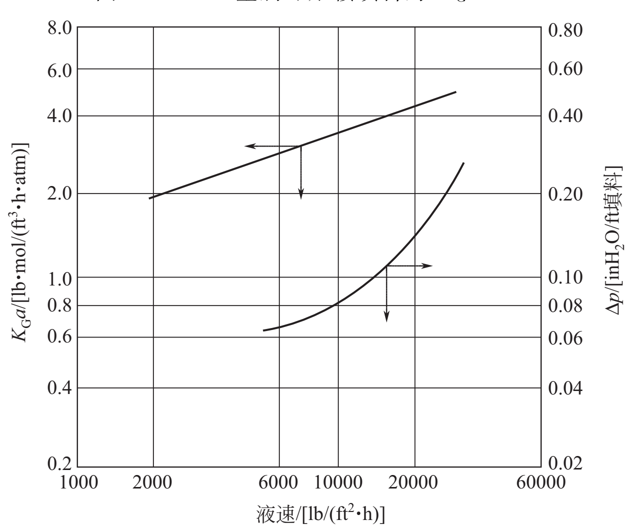


图 1-38　50[#] 金属环矩鞍填料的 K_Ga

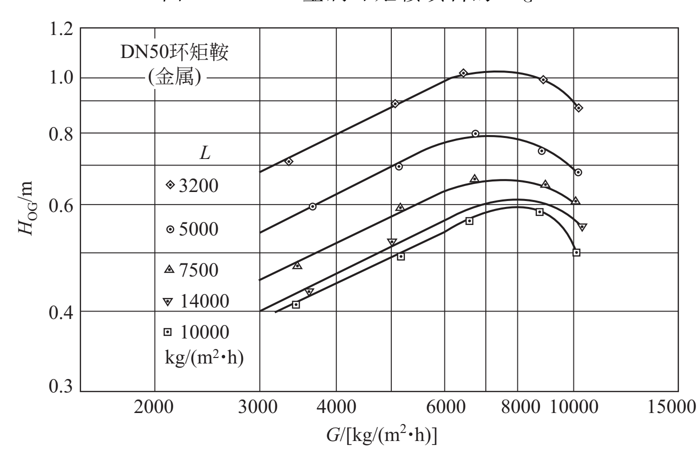


图 1-39　DN50 金属环矩鞍的 H_{OG}-G 关系

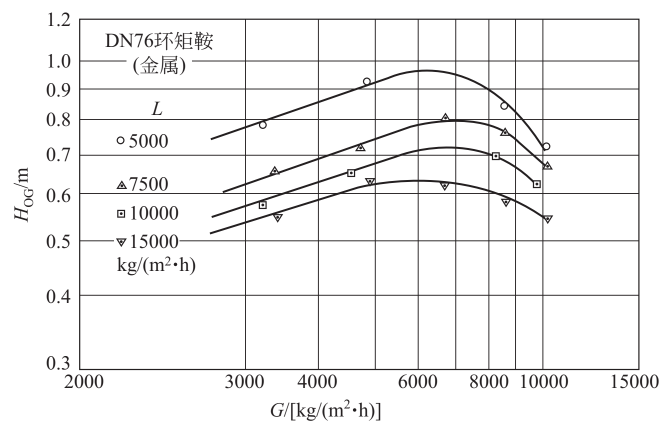


图 1-40　DN76 金属环矩鞍的 H_{OG}-G 关系

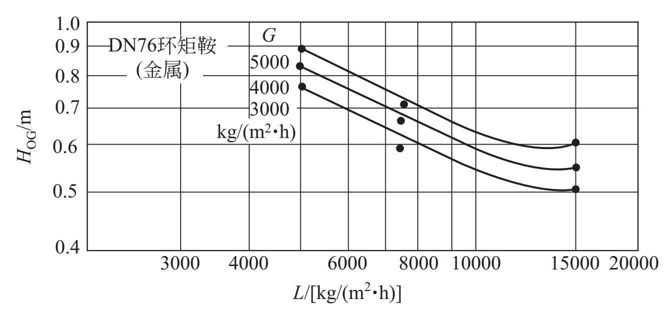


图 1-41　DN76 金属环矩鞍的 H_{OG}-L 关系

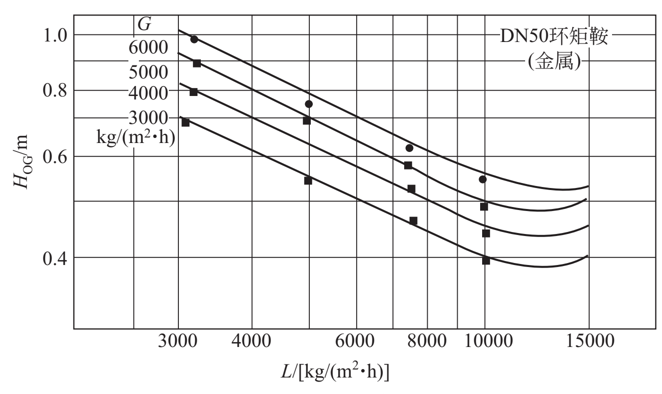


图 1-42　DN50 金属环矩鞍的 H_{OG}-L 关系

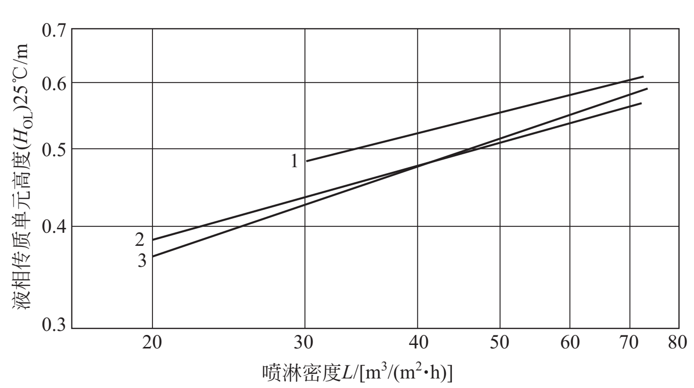


图 1-43　DN50 三种不同形状塑料填料的 H_{OL}

1—鲍尔环（米）；2—阶梯环（米）；3—鲍尔环（井）

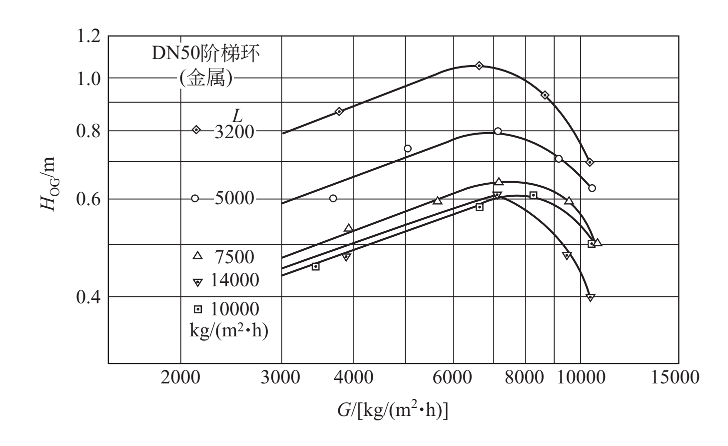


图 1-44　DN50 金属阶梯环的 H_{OG}-G 关系

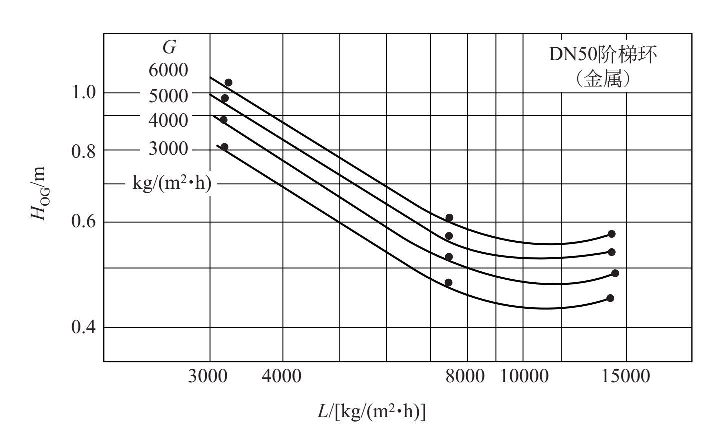


图 1-45　DN50 金属阶梯环的 H_{OG}-L 关系

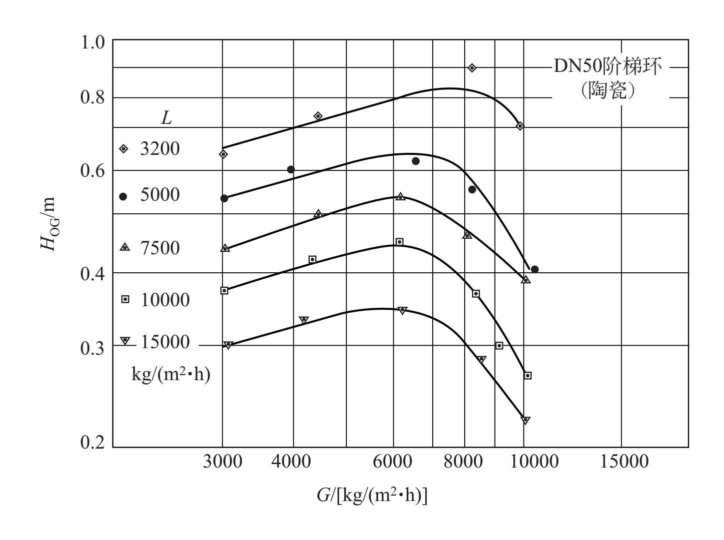


图 1-46　DN50 陶瓷阶梯环的 H_{OG}-G 关系

1.3.6　填料塔的当量高度（*HETP*）

当量高度或等板高度是指某一段填料高度内，离开该段填料的气相与液相达到平衡，或该

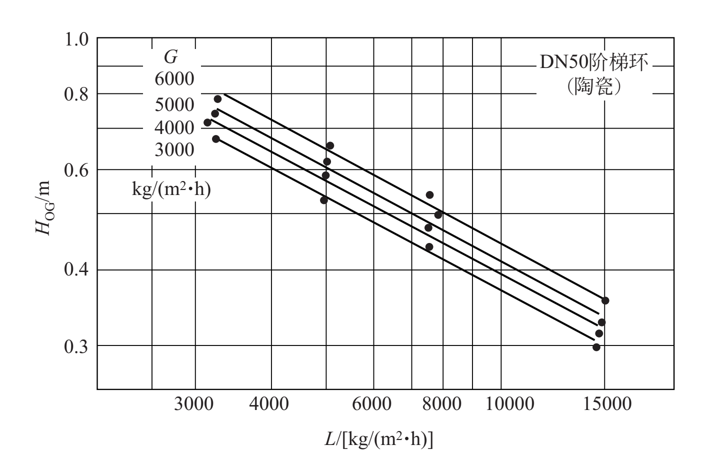


图 1-47　DN50 陶瓷阶梯环的 H_{OG}-L 关系

段的分离作用相当于一块“理论塔板”或“理论级”。

关于理论塔板或理论级的算法见 1.4 节。当平衡线和操作线平行，即 $mG_M/L_M=\frac{1}{A}=1$ 时，则当量高度等于传质单元高度。

当平衡和操作线均为直线但不平行时，则

$$HETP=H_{OG}\left[\frac{1/A-1}{\ln\frac{1}{A}}\right] \tag{1-170}$$

式中　A——吸收因子，$A=\frac{L_M}{mG_M}$；

m——平衡线斜率。

由于许多计算机模型尤其是烃类吸收中都是以理论板数（级）表述分离程度，所以 $HETP$ 对填料塔也用得相当普遍。以下是一些填料吸收塔的 $HETP$ 数据。

文献［3］提出鲍尔环的粗略估计值。

ϕ50 鲍尔环，$HETP\approx0.7\sim0.75$m；

ϕ38 鲍尔环，$HETP\approx0.55\sim0.6$m；

ϕ25 鲍尔环，$HETP\approx0.4\sim0.45$m。

文献［69］介绍了烃类吸收塔的传质数据，见表 1-45。

表 1-45　烃类吸收塔的传质数据

物　系	塔径/m	填料高/m	填料	*HETP*	*HTU*	压力/kPa
烃类吸收塔	0.91	约 21	DN50 鲍尔环	0.85		5.964
气体装置吸收塔	1.22	7.0	DN25 鲍尔环	0.88		6.206
丙酮吸收	0.61	5.49	DN38 Intalox		0.46	101

文献［70］介绍了波纹规整填料 Mellapak 在催化裂化吸收稳定系数中的数据。

吸收塔：250Y，$HETP=0.463$m。

解吸塔：250Y，$HETP=1.766$m。

1.4 阶段接触设备（板式塔）的设计计算[1]

1.4.1 平衡级（理论级）方法

吸收过程中，气液逆流多级接触是常见的方法。如在板式塔中的吸收过程，见图 1-48。气液两相分别来自某板（j 板）的下一板（$j+1$ 板）和上一板（$j-1$ 板），在塔板上两相混合、接触。平衡级方法假定两相在“级”中传质十分充分而使离开该级的两相达到平衡状态，这样的塔板称为理论塔板或平衡级。

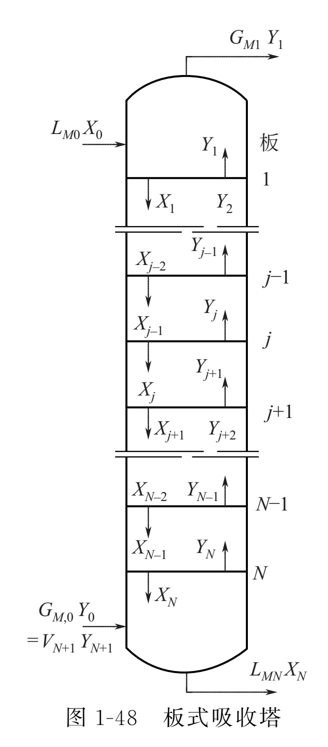


图 1-48 板式吸收塔

经过 N 块塔板，使 Y_1 低于设计要求，则完成吸收要求所需的理论板（平衡级）数为 N_T。

实际上，由于塔板上两相接触时间不长，离开塔板的气相组成 Y_1 低于平衡组成 Y_1^*。而完成分离要求所需的实际板数 N 多于理论板数 N_T，N_T 与 N 之比称为塔效率 E_0，它决定于塔板上的传质速率与气液接触时间等因素。

故板式塔的实际板数 $N=N_T/E_0$。

N_T 的求法有 X-Y 图解法、焓浓图解法、解析法及计算机严格解法，详见 1.4.2，1.4.3，1.4.4 节。E_0 的求法见 1.4.5 节。

1.4.2 图解法求平衡级数

如图 1-48 所示的吸收塔，在稳态操作时，自 j 塔板至塔底的物料衡算式可表示为

$$G'_{M0}Y_0+L_{Mj-1}X_{j-1}=G_{Mj}Y_j+L'_{MN}X_N \tag{1-171}$$

$$Y_j=\frac{L'_M}{G'_M}X_{j-1}+\left(Y_0-\frac{L'_M}{G'_M}X_N\right) \tag{1-172}$$

$j=1\sim N$

式中 $G'_{M0}=G'_{MN}$——惰性气摩尔流速，kmol/(h·m²)；

$L'_M=L'_{MN}$——溶剂摩尔流速，kmol/(h·m²)。

式(1-171) 表示任一级间相遇两相的组成关系，称之为操作线方程。在 X-Y 图上标绘为一直线。其上端点之坐标（Y_{N+1}，X_N），表示塔底（浓端）进出塔的气液组成，下端点（Y_1，X_0）表示塔顶（稀端）进出塔的气液组成，见图 1-49。

将气液平衡数据标绘于同一图上，得平衡线 $Y=f(X)$。从上端点（Y_{N+1}，X_N）画垂直线与平衡线相交于（Y_N，X_N），然后由此点画水平线与操作线相交于（Y_{N-1}，X_N），此一梯级即气相经 N“平衡级”所发生的组成变化。如此重复，使 $Y_1 \leqslant$ 设计要求的 Y，则所画梯数表示完成吸收要求所需的“平衡级”（理论板）数。

此法同样适用于解吸，此时操作线位于平衡线的下方。

对多组分贫气（溶质浓度较低）的吸收，可认为每个组分的吸收是独立进行的，各自有自己的平衡线和操作线，见图 1-49。

$$Y_i=K_iX_i$$

---

[1] 板式吸收塔的设计步骤与填料塔相同，见 1.3.1 节。

$$Y_{ij}=\frac{L'_M}{G_M}X_{i,j-1}+\left(Y_{i0}-\frac{L'_M}{G'_M}X_{1N}\right) \tag{1-173}$$

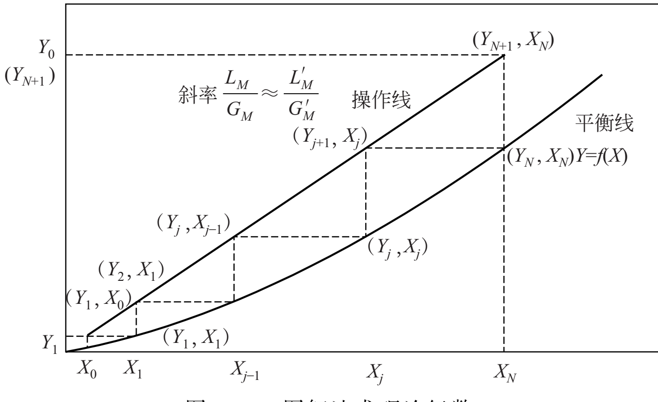


图 1-49　图解法求理论级数

由于气体中溶质浓度低，故 L_M/G_M 近似为常数，即各组分操作线斜率相同。

在设计中，只能确定其中一个对工艺过程起关键作用的组分，这个组分称为关键组分，设计中对其提出分离要求（回收率 φ 或出口气中的组成），按该组分的 $\frac{m}{L_M/G_M}$ 选择液气比（见 1.3 节），然后按图 1-50 所示的方法求得吸收设备的理论级数。

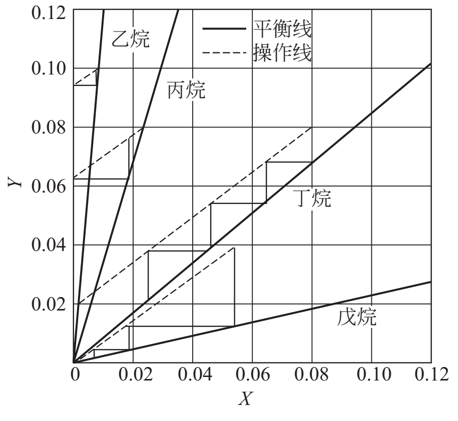


图 1-50　用不含溶质的贫油对丁烷及更重组分进行吸收时的多组元系统的图解设计方法

假定各组分的传质速率近似，则其它组分与关键组分有相同的理论级数。若已知理论级数（阶梯数）和操作线斜率，则可试差求得其它组分的操作线，并确定其相应的回收率。其法是按关键组分的操作线作一系列平行线，找出某组分的平衡线与其中一条平行线之间的梯级数等于已知理论级数，则该条平行线即为该组分的操作线。

图 1-50 所示为一种不含溶质的溶剂油吸收乙烷、丙烷、丁烷、戊烷的 Y-X 图，丁烷为关键组分，理论级数为 4 级。与丁烷的操作线平行，而与各组分相应的平衡线构成 4 个梯级，即为各组分相应的操作线。

1.4.3　解析法求平衡级数

1.4.3.1　贫气吸收或解吸

对低浓度气体，吸收热效应不大，接近等温过程，吸收中全塔气液流量变化不大，即平衡线与操作线均为直线，吸收因数 $A=\frac{L_M}{mG_M}$ 为常数，或取塔顶塔底的平均值视为常数，则平衡级数与 A 的关系可用 Kremser Brown 所导出的关系式表示。

$$\phi_i=\frac{Y_{i0}-Y_{i1}}{Y_{i0}-m_iX_{i0}}=\frac{A_i^{N_T+1}-A_i}{A_i^{N_T+1}-1} \tag{1-174}$$

或

$$N_T=\frac{\lg\frac{A_i-\phi_1}{1-\phi_1}}{\lg A_i}-1 \tag{1-175}$$

对解吸过程，令解吸因子 $S=\frac{mG_M}{L_M}=\frac{1}{A}$，则在 S 为常数时，有

$$\frac{X_{i0}-X_{iN}}{X_{i0}-Y_{i0}/m}=\frac{S_1^{N_T}-S_1}{S_1^{N_T+1}-1}=\phi_1' \tag{1-176}$$

$$N_T=\lg\frac{S_1-\phi_1'}{1-\phi_1'}/\lg S_1 \tag{1-177}$$

当

$$A_i=S_i=1,\phi_1=\phi_1'=N_T/(N_T+1) \tag{1-178}$$

当 $N_T=\infty$则

$$A_{\min}=\left(\frac{L_M}{mG_M}\right)_{\min}=\phi_i \tag{1-179}$$

$$S_{\min}=\left(\frac{mG_M}{L_M}\right)_{\min}=\phi_i' \tag{1-180}$$

式中　ϕ_i，ϕ_i'——相对于最大可能吸收（解吸）量的吸收率或解吸率；

N_T——吸收（解吸）所需平衡级数；

$A_{\min}$，$S_{\min}$——最小吸收或解吸因子。

将式(1-175)、式(1-177) 绘成图，见图 1-51。

【例 1-13】 某混合气组成为乙烷 $y_1=0.126$，乙烯 $y_2=0.87$，乙炔 $y_3=0.004$，用丙酮做溶剂吸收其中乙炔，要求尾气中乙炔浓度 $y_N\leqslant 10\times10^{-6}$，操作压力 1.8MPa，操作温度 −20℃，试求：

(1) 为达吸收要求所需最小液气比；

(2) 取操作液气比为最小液气比的 1.83 倍，求达吸收要求所需理论级数；

(3) 各组分的吸收率及出塔尾气组成；

(4) 每 100kmol 进料所需丙酮用量。

解　据设计要求，乙炔为关键组分 K

查出各组分在 1.8MPa（18atm），−20℃时各组分在丙酮中的相平衡系数 m。

组分	乙烷	乙烯	乙炔
m_i	3.25	2.25	0.3

(1) 求最小液气比 $(L_M/G_M)_{\min}$

丙酮中不含其它组分，故

$$\phi_K=(0.004-0.0001)/0.004=0.9975$$

据式(1-179)，$A_{\min}=\phi_K$

∴
$$\left(\frac{L_M}{G_M}\right)_{\min}=\phi_K m_K=0.9975\times0.3=0.2993$$

如查图 1-51 则在 $\phi_K=0.9975$ 处引水平线与 $N=\infty$线相交，交点的横坐标即为 $A_{\min}$。

(2) 求平衡级数 N_T

操作液气比$\frac{L_M}{G_M}=1.83\left(\frac{L_M}{G_M}\right)_{\min}=0.54763$

关键组分的 $A_K=\frac{L_M}{mG_M}=0.54763\div0.3=1.8254$

按式(1-175)，$N_T=\frac{\lg\frac{A_K-\phi_K}{1-\phi_K}}{\lg A_K}-1=\frac{\lg\frac{1.8254-0.9975}{1-0.9975}}{\lg 1.8254}-1=8.64$

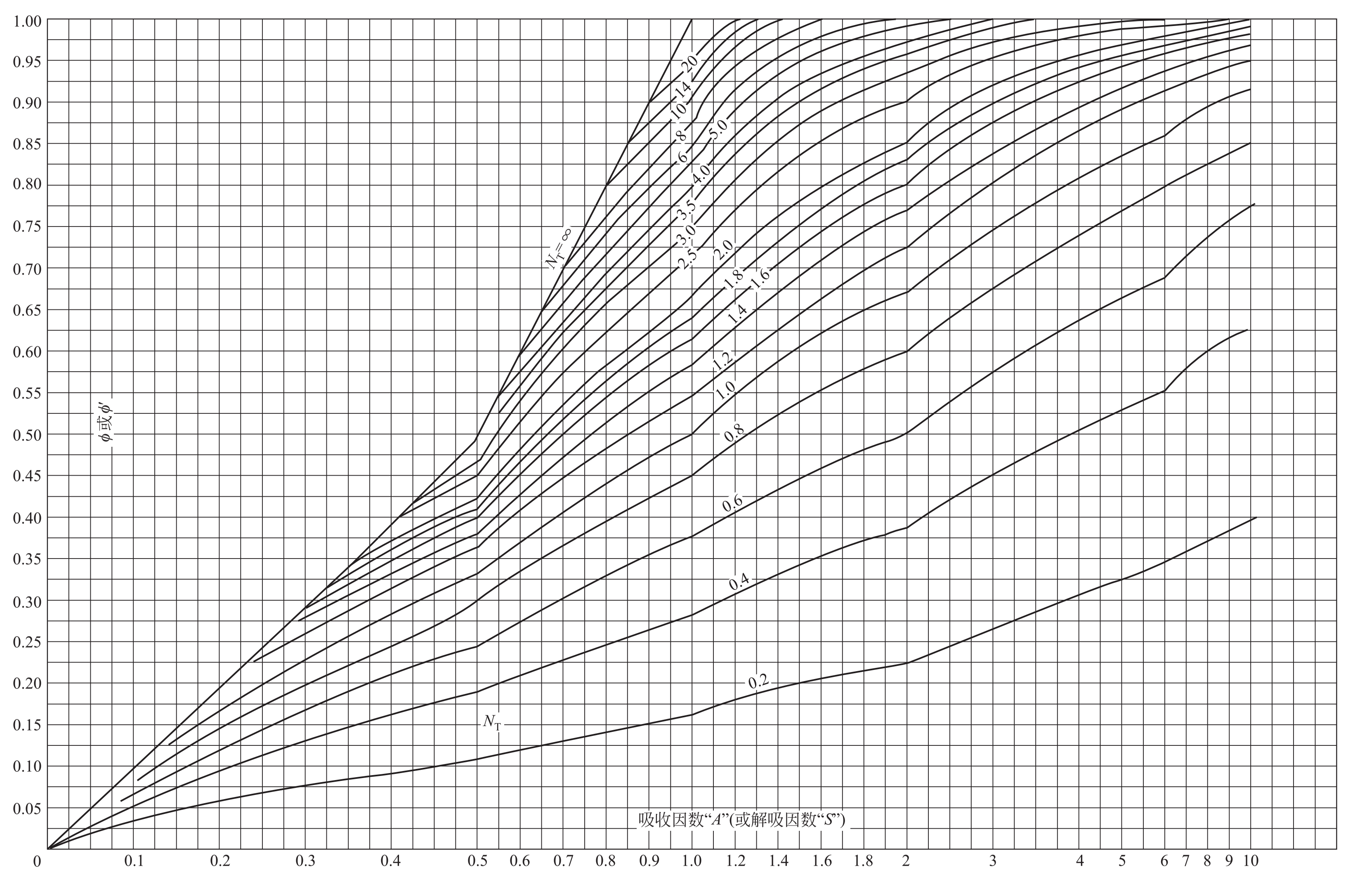


图 1-51 吸收率 ϕ（解析率 ϕ'）与吸收因子 A（解吸因子 S）及理论级数 N_T 的关系

查图 1-51，$N_T=8\sim10$。

(3) 求其它组分的吸收率 ϕ_i

分别求各 A_i

乙烷 $$A_1=\frac{L}{Gm_1}=\frac{0.54763}{3.25}=0.1685$$

乙烯 $$A_2=\frac{L}{Gm_2}=\frac{0.54763}{2.25}=0.2434$$

代入式(1-170)，$\phi_1=\dfrac{0.1685^{9.642}-0.1685}{0.1685^{9.642}-1}=0.1685$

$$\phi_2=\frac{0.2434^{9.642}-0.2434}{0.2434^{9.642}-1}=0.2433$$

(4) 尾气量和组成

取进料气量 100kmol 为基准

乙烷吸收量$=12.6\times0.1685$kmol$=2.123$kmol

乙烯吸收量$=87\times0.2433$kmol$=21.167$kmol

乙炔吸收量$=0.4\times0.9975$kmol$=0.399$kmol

总吸收量$=(2.123+21.167+0.399)$kmol$=23.689$kmol

尾气中乙烷剩余量$=(12.6-2.123)$kmol$=10.477$kmol

乙烯剩余量$=(87-21.167)$kmol$=65.833$kmol

乙炔剩余量$=(0.4-0.399)$kmol$=0.001$kmol

尾气总量$=(10.477+65.833+0.001)$kmol$=76.31$kmol

尾气浓度 $y_1=10.477/76.31=0.137295$

$y_2=65.833/76.31=0.862705$

$y_3=0.001/76.31=1.3\times10^{-5}$

(5) 塔顶应加入的溶剂量

由于实际上 L_M、G_M 在塔中不是常数，故应取其平均值。

平均气量 $G_{平均}=\dfrac{1}{2}(100+76.31)$kmol$=88.155$kmol

平均液量 $L_{平均}=G_{平均}\times(L_M/G_M)=88.155\times0.54763$kmol$=48.276$kmol

平均液量$=\dfrac{1}{2}$(塔顶吸收剂量 L_{N-1}＋塔底液量 L_1)

$=\dfrac{1}{2}$ ($L_{N+1}+L_{N+1}$＋吸收量 ΔL) $=L_{N+1}+\Delta L/2$

塔顶加入液量 $L_{N-1}=48.276-\dfrac{23.589}{2}$kmol$=36.43$kmol

塔底流出液量 $L_1=L_{N+1}+\Delta L=(36.43+23.689)$kmol$=60.12$kmol

1.4.3.2 富气吸收

如上例所述，浓度较高的气体在吸收过程中，气液两相的摩尔流速都发生显著变化，而且由于吸收量多，热效应大，各塔板上温度不等，相平衡常数逐板变化，$A(S)$ 值非常数，故按 Kremser 法计算误差很大。

1943 年 Edmister 提出用有效吸收因数 Ae 代替平均吸收因子

$$Ae=\sqrt{A_N(A_1+1)+0.25}-0.5 \tag{1-181}$$

$$\frac{v_0-v_1}{v_0-l_0/A'}=\frac{Ae^{N_T-1}-Ae}{Ae^{N_T+1}-1}=\phi_i \tag{1-182}$$

$$A'=\frac{A_N(A_1+1)}{A_N+1} \tag{1-183}$$

式中　A_N，A_1——分别为最底层与顶层塔板上某组分的吸收因子；

v，l——分别为气、液相中某组分的流量，kmol/h。

为求 A_1、A_N 需知顶、底板的温度，可按 Horton 和 Franklin 所提出的[71]近似法，即按各板上各溶质被吸收的分数相等，且温度与吸收量成正比的方法处理。详见文献［2，10］。

1968 年 Owens 和 Maddox[72]分析了大量用计算机进行多组分吸收塔逐板计算的结果，发现理论板数目 3～12 的塔，大约 80％的吸收量发生于顶底两板，因此提出整个吸收塔的吸收因子以顶、底板及其余各板的平均吸收因子三部分表示，计算式为

$$\prod_A=A_1A_M^{N-2}A_N \tag{1-184}$$

$$\sum A=A_1A_M^{N-2}A_N+A_M^{N-2}A_N+A_M^{N-3}A_N\cdots\cdots A_MA_N+A_N \tag{1-185}$$

$$v_1=v_{N+1}\left(\frac{1}{\sum A+1}\right)+l_0\left(1-\frac{\Pi_A}{\sum A+1}\right) \tag{1-186}$$

各符号意义同式(1-183)。

要估算 A_T、A_M、A_B，需相应板上的温度与气、液流量，它们可以按不同塔板的物料衡算及热量衡算求得。如

顶板（1 板）温度 t_1 可围绕顶板作热量衡算估计

$$t_{G1}-t_{L0}=\frac{\Delta H_1-[c_{pG2}(t_{G1}-t_{G2})]}{c_{pL0}} \tag{1-187}$$

式中　ΔH_1——所有组分在顶板吸收热；

c_p——比热容。

下标 G、L 分别为气、液，1、2 为板号。

由于塔内温度并非直线分布，故塔内平均温度 t_M 并不等于顶底两板温度的平均值，要用下式计算

$$t_M=t_{G1}+\frac{c_{pG1}(t_{LN}-t_{G1})+(1-\omega)\Delta H_A}{c_{pG1}+c_{pLM}} \tag{1-188}$$

式中　ΔH_A——全塔所有组分的吸收热；

c_{pLM}——进、出塔液体平均比热容；

ω——顶、底两板的吸收量占全塔吸收量的分数；

$$t_{G2}=t_{G1}+\frac{t_N-t_1}{N}+(t_M-\frac{t_1+t_N}{2}) \tag{1-189}$$

t_1、t_N——顶、底板温度。

全塔平均液气比 L_M/G_M 可用下列经验式估计

$$\left(\frac{L_M}{G_M}\right)_m=\frac{(L_M)_1-[(G_M)_0-(G_M)_1]}{(G_M)_1-0.05S} \tag{1-190}$$

$S'=G_{N+1}-G_1$ 即气体在塔中的吸收量。

计算时，先要假设一个全塔的吸收量 S'，然后进行试差计算。整个计算过程很烦琐，可参见文献［1］、［2］的算例。

目前，富气多组分吸收计算一般采用电子计算机计算的严格算法，后者不仅可以得出准确的吸收量（率）、板数，还可以计算出各板的温度、浓度、流量。为设备设计、指导生产操作与控制提供了良好的基础。

1.4.4 多组分吸收（解吸）严格算法

多组分吸收的严格算法一般都用计算机进行模拟计算。设有一个具有 N 个平衡级的吸收塔，为具有广泛的适用性，假定每一级都有一股进料 F_j、气相侧线采出 G_j、液相侧线采出 S_j，每一级都有加入或移出的热量 Q_j。通用的吸收塔模型见图 1-52，其中 j 级为所计算的任意平衡级。

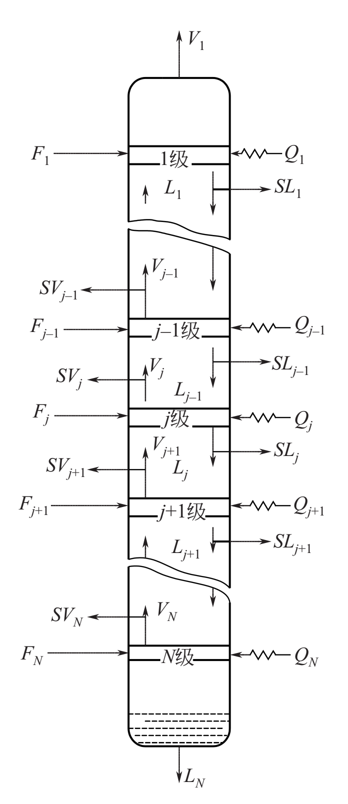


图 1-52 吸收塔通用模型

严格计算的思路是对 j 级建立以下基本方程。

（1）物料衡算方程（M 方程）；

（2）相平衡方程（E 方程）；

（3）浓度归一方程（S 方程）；

（4）热衡算方程（H 方程）。

然后联立求解这些基本方程得出各塔板的气液相浓度 y_{ij}、x_{ij}，流量 V_j、L_j，温度 t_j。根据解这些方程所采用的方法和步骤的不同，严格算法大体上可分为三类。

① 逐板计算法。本法在计算机上运行时，由于数值不稳定和截断误差传递较大，现已很少在计算机模拟中应用。

② 矩阵法。常用的有流量加和法（SR 法或 Sujata 法）和同时校正法（SC 法，Newton-Raphson 法等）。

③ 松弛法。采用不稳定状态下的物料衡算方程组。

1.4.4.1 基本方程组

对图 1-53 所示的平衡级（理论板），设物料共有 C 个组分（i 代表任一组分），F_j 为向 j 级送入的加料（F_N 为塔底原料气，F_1 为塔顶加入的吸收剂），kmol/h；L_j 为 j 级送出的气、液流量，kmol/h；x_i、y_i、Z_i 分别为液相、气相和加料中 i 的组成，摩尔分数；H_V、H_L 为气、液相的焓，kJ；T、P 为温度与压力；G_j、S_j 分别为气、液相侧线流量，由此可列出下列方程。

（1）C 个组分的 M 方程

$$L_{j-1}x_{i,j-1}+V_{j+1}y_{1,j+1}+F_jZ_{ij}-(L_j+S_j)x_{ij}-(V_j+G_j)y_{ij}=0 \tag{1-191}$$

（2）C 个组分的 E 方程

$$y_{ij}-K_{ij}x_{ij}=0 \tag{1-192}$$

（3）S 方程

$$\sum x_{ij}-1=0 \tag{1-193}$$

$$\sum y_{ij}-1=0 \tag{1-194}$$

（4）H 方程

$$H_j=L_{j+1}H_{L,j-1}+V_{j+1}H_{V,j+1}+F_jH_{Fj}-(L_j+S_j)H_{Lj}-(V_j+G_j)H_{Vj}-Q_j=0 \tag{1-195}$$

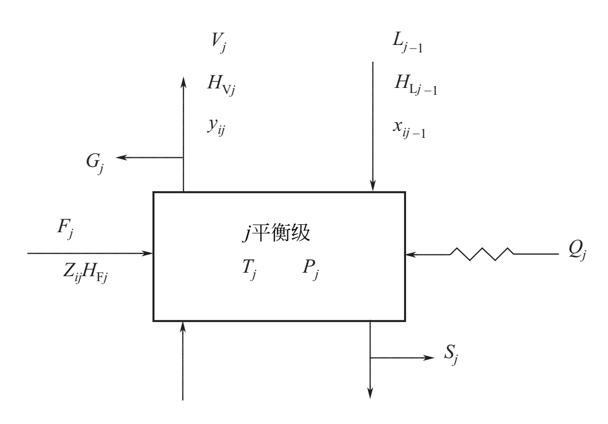


图 1-53　每一平衡级的进出料

1.4.4.2　独立变量数及其指定

过程所涉及的变量总数 N_V 一般多于描述（约束）该过程的方程数 N_e，两者的差值便是独立变量数（或称自由变量数）N_f

$$N_f = N_V - N_e \tag{1-196}$$

设计中应给定 N_f 个自由变量之值，才能使所有变量获得唯一的解。

如图 1-52 所示的简单（无侧线，无中间换热）吸收塔，其变量总数 N_V 见表 1-46，约束方程数 N_e 见表 1-47，应给定的自由变量数 N_f 见表 1-48。

表 1-46　简单吸收塔变量总数

变量名称	变量数	变量名称	变量总数
气、液进料量	2	各板气、液组成	$2CN$
气、液进料组成	$2C$	各板气、液相焓	$2N$
气、液进料温度	2	进气压力	1
理论板数	1	各板气液相平衡系数	CN
各板温度、压力	$2N$	总计 N_V	$3CN+2C+6N+6$
各板气、液流量	$2N$		

表 1-47　简单吸收塔约束方程数

约束方程名称	方程数	约束方程名称	方程数
各板 MESH 方程	$N(2C+3)$	计算各板气、液相焓之方程	$2N$
进料组成归一方程	2	计算各板压降的方程	N
计算各板各组分 K_{ij} 之方程	CN	总计 N_e	$3CN+6N+2$

表 1-48　简单吸收塔自由变量指定方案

自由变量名称	自由变量数	自由变量名称	自由变量数
理论板数	1	气相进料压力	1
气、液相进料流量、温度	4	总计 N_f	$2C+4$
气、液相进料组成	$2(C-1)$		

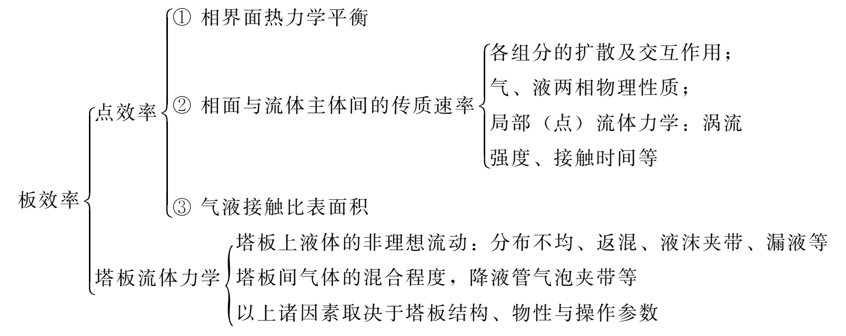
对于方程组可以采用流量加和（SR）法、多 θ 法、NRSR 法等进行求解，详细算法参见文献 [73]。

1.4.5　级（板）效率

级（或塔板）效率反映了塔板上的传质速率。表示效率的方法有点效率、板效率和反映全

塔各板总传质效果的塔效率（或称总板效率），其定义及有关计算见文献［1，2］相应部分。

影响板效率的因素如下：



已发表了许多计算塔板效率的数学模型，归纳可分三类：①经验模型，归纳工业或实验室数据而得的塔效率与一些主要影响因素的关系；②半经验模型，归纳实验数据得体积传质系数的准数关联式，求点效率并认为点效率等于板效率（板上液体全混），如 Zuiderweg 法[74]、Позин法[5]等；③考虑了气、液相传质和流动状况的理论模型。推导了塔板上液体完全不混合（平推流）时板效率与点效率的关系，指出此时板效率高于点效率[75]。实际上，塔板上液体的流动状态介于全混流和平推流之间。20 世纪 50 年代提出的混合池模型[76]和 AIChE 的涡流扩散模型[77]用来模拟塔板上的流动状态与板效率，可满足小规模塔板设计。20 世纪 70～80 年代，基于对塔板上液流状态的进一步了解，Porter、Bruin、Kafarov、宇国琮等分别提出了带停滞区的涡流扩散模型和混合池模型、复合模型、不均匀速度场扩散模型、二维定数混合池模型等，这些模型精确度较高，但其求解过程相当复杂[78～82]，有关计算可参看上卷第 8 章及有关资料[1]，本节介绍一些与吸收有关的简化模型。

（1）O′connell 法

关联了几十个工业与实验室规模的、不同体系的吸收塔总效率与$\left(\frac{p}{H'\mu_L}\right)$数群的关系，经回归成以下方程[83]：

$$E_0=17.86+15.25\lg X+2.62(\lg X)^2-0.353(\lg X)^3 \tag{1-197}$$

式中 E_0——总板效率，%；

$$X=\frac{p}{H'\mu_L} \tag{1-198}$$

H'——亨利系数，kPa/(kmol/m³)；

p——总压，kPa；

μ_L——液体黏度，mPa·s。

H'，μ_L 均取塔顶塔底平均温度下之值。

以上 E_0 数据适用于泡罩塔。对筛板塔，E_0 增加 10%；对浮阀塔，E_0 增加 10%～20%，对穿流（无溢流管）塔，E_0 下降 20%（以上均为最佳操作状态下的数值）。

（2）朱汝瑾公式[84]

在 O′connell 法的基础上进一步考虑了板上液层高度及液气比这两项主要参数的影响。

$$\lg E_0=-0.8586+0.245\lg\left(\frac{L_m}{G_m}\right)+0.38\lg\left(\frac{p}{H'\mu_L}\right)+0.302h \tag{1-199}$$

式中 L_m，G_m——液、气相摩尔流速，kmol/(m²·h)；

$$h=h_w+h_{ow}$$

h_w，h_{ow}——堰高及堰液头，m。

式(1-199) 适用范围为 $0.4<L_m/G_m<8$，$h<0.04$m。

(3) Branislav 式[85]

统计了十几个吸收塔的数据，得出

$$E_M=0.433A^{-0.588} \quad (1\text{-}200)$$

$A=mG/L$——解吸因子。

式(1-200) 平均误差达 29.7%，只能作粗估算。

(4) M-S-V 式[86]

Macfarland、Sigmund 和 van Winkle 统计了泡罩塔和筛板塔 806 个二元系统（其中包括 285 个氨吸收）的实验数据，得出下式

$$E_{mv}=6.8(Re_v \cdot Sc)^{0.1}(D_g \cdot Sc)^{0.115} \quad (1\text{-}201)$$

式中　E_{mv}——气相 Murphree 效率；

Re_v——气相修正雷诺数，$Re_v=\dfrac{h_w G_f}{\mu_L}$；

h_w——堰高，m；

G_f——孔质量流量，kg/(m^2·s)；

Sc——液相施密特准数，$Sc=\mu_L/(\rho_L D_{LK})$；

D_{LK}——轻关键组分液相扩散系数，m^2/s；

$$D_g=\sigma/(\mu_L/u_v)$$

σ——表面张力，kg/s^2；

u_v——表观气速，m/s；

μ_L——液体黏度，kg/(m·s)(Pa·s)。

式(1-201) 平均误差 1.6%，90%的计算值在实验值的±24%以内。

(5) Позин 式[87]

Позин 开发了一种计算吸收塔和解吸塔板效率的方法：

$$E_m=1-\exp(-N_0) \quad (1\text{-}202)$$

$$N_{OG}=5.3Re^{-0.04}Pr_G^{-0.2}M^{-0.2}\Gamma^{0.4} \quad (1\text{-}203)$$

$$N_{OL}=4.34\left(\frac{G}{L}\right)^{0.4}Pr_G^{-0.2}M^{-0.2}\Gamma^{0.4} \quad (1\text{-}204)$$

式中　$Re=\dfrac{u_v^2\rho_v}{g\mu_v}$，$Pr=\dfrac{\mu_v g}{\rho_v D_v}$；

ρ_v，μ_v——分别为气体密度 kg/m^3，黏度 Pa·s；

D_v——气相扩散系数，m^2/s；

G，L——气液质量流量，kg/h；

$M=H/p$，H，p——亨利系数，总压，Pa；

$\Gamma=\dfrac{h}{de}$，h——泡沫层高度，m；

de——塔的当量直径，m。

【例 1-14】 用直接蒸汽解吸氨水溶液中的氨，假定 $G/L=0.2$，堰高 $h_w=0.05$m，泡沫高度 $h_f=0.15$m，稀氨溶液（浓度小于 2g/kg）符合亨利定律，$H=9.9\times10^5$Pa，操作压力为常

压，塔径1.5m。操作气速（平均）1.5m/s，开孔率$A_0=8\%$，求效率。

解　(1) 用O′connell式

查文献［60］知100℃时稀氨水（视为水）密度

$$\rho_L=958\mathrm{kg/m^3},\quad \mu_L=0.284\times10^{-3}\mathrm{Pa\cdot s}$$

$$H'=\frac{H}{\rho_L/M_m}=\frac{9.9\times10^5}{958\div18}\mathrm{Pa/(kmol\cdot m^{-3})}=1.86\times10^4\mathrm{Pa/(kmol\cdot m^{-3})}$$

$$X=\frac{p}{H'\mu_L}=\frac{1.013\times10^5}{1.86\times10^4\times0.284}=19.2$$

$$E_0=17.86+15.25\lg19.2+2.62(\lg19.2)^2-0.353(\lg19.2)^3=41\%$$

对筛板塔或浮阀塔　　$\lg E_0=(1+0.1)\times41=45.1\%$

(2) 用朱汝瑾式

$$\lg E_0=-0.8586+0.245\lg\left(\frac{1}{0.2}\right)+0.38\lg19.2+0.302\times0.05=-0.1945$$

(3) 用Branislav式

$$m=H/p=\frac{9.9\times10^5}{1.013\times10^5}=9.773$$

$$A=9.773\times\frac{G}{L}=9.773\times0.2=1.9546$$

$$E_M=0.433\times1.9546^{-0.588}=0.292$$

$$E_0=\ln[1+E_m(A-1)]/\ln A$$
$$=\ln[1+0.292(1.9546-1)]\ln1.9546$$
$$=0.367=36.7\%$$

(4)用M-S-V式

$$Re_v=\frac{h_{wG}/A_0}{\mu_L}=\frac{0.05\times1.5\times0.597}{0.284\times10^{-3}\times0.08}=1970.7$$

（式中0.597为蒸汽密度，$\mathrm{kg/m^3}$）

用Winkle-Chang方程估计氨在水中的扩散系数

$$D_L=7.84\times10^{-8}\frac{(\phi M_B)^{0.5}T}{\mu_L V_A^{0.6}}$$

式中　M_B——溶剂分子量；

ϕ——缔合因子，对液态烃$\phi=1$，对水$\phi=2.6$，对甲醇、乙醇ϕ分别为1.9、1.5；

V_A——正常沸点下溶质的摩尔体积，$\mathrm{cm^3/gmol}$；

$$V_A=0.285V_c^{1.048}$$

V_c——溶质临界体积，$\mathrm{cm^3/gmol}$，对氨，$V_c=92.5$。

∴$V_A=0.285\times92.5^{1.048}=32.76$，求得$D_L=8.68\times10^{-9}\mathrm{m^2/s}$。

$$Sc=0.284\times10^{-3}/(958\times8.68\times10^{-9})=34.15$$

$$D_g=\sigma_L/(\mu_L u_v)=60\times10^{-3}/(0.284\times10^{-3}\times1.5)=140.85$$

$$E_{mv}=6.8(1970.7\times34.15)^{0.1}(140.85\times34.15)^{0.115}=54.8\%$$

$$E_0=\ln[1+0.548\times(1.9546-1)]/\ln1.9546=0.628=62.8\%$$

(5) 用$\Pi_{\text{ОЗИН}}$式

$$Re_v=\frac{u_v^2\rho_v}{g\mu_v}=\frac{1.5^2\times0.597}{9.81\times0.01\times10^{-3}}=1.37\times10^4$$

$$Pr=\frac{\mu_v g}{\rho_v D_v}=\frac{0.01\times10^{-3}\times9.81}{0.597\times0.466\times10^{-4}}=3.526$$

其中氨在水汽中的扩散系数以 Fuller 式估计。

$$D_v=10^{-3}T^{1.75}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)^{0.5}\Big/\left[p\left(\sum v_A^{1/3}+\sum v_B^{1/3}\right)\right]^2$$

式中 M_A，M_B——溶质、溶剂的分子量；

v_A，v_B——溶质、溶剂的分子扩散体积，$v_A=14.9$，$v_B=12.7$；

p——总压，atm。

$$D_v=10^{-3}373^{1.5}\left(\frac{1}{18}+\frac{1}{17}\right)^{0.5}\Big/(14.9^{1/3}+12.7^{1/3})^2=0.466\times10^{-4}$$

$$N_{OG}=5.3Re^{-0.04}Pr^{-0.2}\left(\frac{H}{p}\right)^{-0.2}\left(\frac{h}{1.13}\right)^{0.4}$$

$$=5.3\times(1.37\times10^4)^{-0.04}\times3.526^{-0.2}\left(\frac{9.9\times10^5}{1.013\times10^5}\right)^{-0.2}\left(\frac{0.15}{1.13}\right)^{0.4}$$

$$=0.79534$$

$$E_{mv}=1-\exp(-0.79534)=0.5486=54.86\%$$

$$E_0=62.8\%$$

（6）实测值[69]

① 泡罩塔氨-水，$p=101\text{kPa}$，$t=10℃$，$E_{mv}=77\%$；

② 筛板塔，$D=0.3\text{m}$，$p=101\text{kPa}$，$t=10℃$，$E_{mv}=89\%$；

③ 波纹塔板，$D=0.3\text{m}$，$p=101\text{kPa}$，$E_{mv}=82\%$。

1.4.6 利用 MS Excel 软件处理板式塔流体力学和塔板效率数据

与吸收塔平衡级和非平衡级方法相配套，推荐采用 MS Excel 软件编制阶段接触设备（板式塔）塔设备设计程序[88]。一般进行塔设备设计时，数据处理量大，计算公式复杂。采用手工计算处理，不仅需要较长时间，而且十分烦琐。如果采用计算机语言（如 Basic 语言，C 语言等）编程，由于涉及变量太多，变量之间容易混淆，程序阅读困难，不容易做到直观清晰。而利用 Excel 电子表格变量清晰明确，可以快速、准确地进行大量的数据处理。另外，对于工业中的实际精馏塔，也可以利用该软件进行板式塔流体力学和塔板效率的设计计算，以指导生产实际。

1.4.6.1 流体力学数据计算

编制筛板塔流体力学计算程序时，所用到的主要计算公式如下[89~91]：

（1）汽相流量 V（m^3/h）

$$V=C_0A\sqrt{\frac{2gR(\rho_1-\rho_2)}{\rho_2}}=0.07137\sqrt{\frac{R(\rho_1-\rho_2)}{\rho_2}}\times3600 \tag{1-205}$$

式中 ρ_1，ρ_2——测量液密度，kg/m^3；

R——孔板流量计液面高度差，m。

（2）汽相密度 ρ_V（kg/m^3）

$$\rho_V=\frac{pM}{RT} \tag{1-206}$$

式中　p——汽相压力，Pa；

M——汽相分子量，kg/kmol；

R——通用气体常数；

T——热力学温度，K。

（3）降液管出口面积 A_0（m^2）

$$A_0=l_w h_0 \tag{1-207}$$

式中　l_w——堰长，m；

h_0——降液管底隙，m。

（4）塔截面积 A_T（m^2）

$$A_T=\frac{\pi}{4}D^2 \tag{1-208}$$

式中　D——塔径，m。

（5）弓形降液管面积 A_f（m^2）

$$A_f=\frac{1}{4}D^2\arcsin\left(\frac{l_w}{D}\right)-\frac{1}{4}l_w\sqrt{D^2-l_w^2} \tag{1-209}$$

（6）空塔速度 U（m/s）

$$U=\frac{4V/3600}{\pi D^2} \tag{1-210}$$

（7）孔速度 u_0（m/s）

$$u_0=\frac{U}{\delta} \tag{1-211}$$

式中　δ——相对全塔面积的开孔率。

（8）孔动能因子 F_0

$$F_0=u_0\sqrt{r_G} \tag{1-212}$$

式中　r_G——汽相密度，g/cm^3。

（9）溢流强度 L_w［m^3/（h·m）］

$$L_w=\frac{L}{l_w} \tag{1-213}$$

式中　L——液相流量，m^3/h。

（10）堰上液层 h_{ow}（mm）

$$h_{ow}=2.84\left(\frac{L}{l_w}\right)^{2/3} \tag{1-214}$$

（11）板上清液层高 h_L（mm）

$$h_L=h_w+h_{ow} \tag{1-215}$$

式中　h_w——堰高，mm；

h_{ow}——堰液头，mm。

（12）干板压降 h_d（mm）

$$h_d=1000\times\xi\frac{u_0^2}{2g}\frac{\rho_V}{\rho_L} \tag{1-216}$$

根据干板压降的实验数据，回归关联得 $\zeta=2.1$。

(13) 塔板压降 h_p (mm)

$$h_p = h_d + 0.5h_L \tag{1-217}$$

(14) 降液管阻力 h_r (mm)

$$h_r = 153\left(\frac{L/3600}{l_w h_0}\right)^2 \tag{1-218}$$

(15) 降液管液层高度 H_d (mm)

$$H_d = h_L + h_p + h_r \tag{1-219}$$

(16) 停留时间 τ (s)

$$\tau = \frac{A_f H_T}{L/3600} \tag{1-220}$$

式中 A_f——降液管截面积,m^2;

H_T——板间距,m。

(17) 雾沫夹带 e_V (kg 液/kg 汽)

$$e_V = \frac{0.0057}{\sigma}\left(\frac{w_G}{H_T - h_f}\right)^{3.2}, \quad w_G = \frac{V/3600}{A_T - A_f} \tag{1-221}$$

式中 σ——表面张力,dyn/cm;

$h_f = 2.5h_L/1000$,m。

由上述计算公式可以看到涉及的变量和公式相当多,不采用计算机处理计算量相当大。为了便于 Excel 电子表格处理,将变量分为两类,即不经过计算直接赋值的变量和经过计算后赋值的变量。将以上变量和公式输入到 Excel 软件中,输入顺序为:直接赋值的变量名-单位-数值-计算后赋值的变量名-单位-数值。在某一个操作条件下数据处理结果列于表 1-49。若改变塔板的设计、操作条件,Excel 电子表格可以很方便地进行数据处理,快速、准确地得到结果[88]。

表 1-49 利用 Excel 电子表格计算塔板水力学数据

变量名	单位	数值	变量名	单位	数值
实验温度	℃	19	降液管面积	m^2	0.01638
孔板测量液密度	kg/m	1000	液体出口面积	m^2	0.01008
孔板流量计压降	mm	10	塔截面积	m^2	0.1735
塔板压降	mm	44	空塔速度	m/s	0.6531
雾沫夹带	kg 液/kg 汽	0.006644	孔速度	m/s	10.0165
漏液	kg 液/kg 液	0.001794	孔动能因子		10.83
汽相负荷	m^3/h	407.6895	溢流强度	$m^3/(h\cdot m)$	13.51
液相负荷	m^3/h	4.54	干板压降	mm	12.56
汽相密度	kg/m^3	1.168	堰上液层	mm	16.11
液相密度	kg/m^3	1000	板上液层高	mm	46.11
表面张力	dyn/cm	73	单板压降	mm	35.61
塔径	m	0.47	降液管阻力	mm 液	2.39
板间距	m	0.3	降液管液层	mm	84.12
全塔面积开孔率		0.0652	停留时间	s	3.9
堰高 h_w	m	0.03	W_G(布孔区气速)	m/s	0.7208
堰长 l_w	m	0.336	H_f(泡沫层高度)	m	0.1153
底隙 h_0	m	0.03	雾沫夹带	kg 液/kg 汽	0.0061

1.4.6.2 塔板效率数据

影响塔板效率的因素十分复杂,包括物性参数、塔板结构参数、流体力学参数以及操作参

数和相平衡关系等。采用美国化学工程师学会（AIChE）所提出的算法[91,92]，按下列步骤进行：

（1）板上汽相传质单元数

$$N_G=\left[0.776+4.56h_w-0.24F+105\left(\frac{L}{l_f}\right)+2.4\Delta\right](Sc)^{-0.5} \tag{1-222}$$

式中 F——汽相动能因子；

h_w——堰高，m；

l_f——平均液流宽度，m；

Δ——内外堰间的液面高差，m；

Sc——汽相史密特准数。

（2）板上液相传质单元数

$$N_L=197D_L^{0.5}(0.394F+0.17t_L) \tag{1-223}$$

式中 t_L——液相停留时间，s。

（3）点效率的计算

已知 N_G 及 N_L 后，可根据下式求得点效率 E_{OV}。

$$\frac{1}{-\ln(1-E_{OV})}=\frac{1}{N_G}+\frac{1}{AN_L} \tag{1-224}$$

（4）无雾沫夹带时的干板效率 E'_{MV}

$$\frac{E'_{MV}}{E_{OV}}=\frac{1-\exp[-(\eta+Pe)]}{(\eta+Pe)\left(1+\dfrac{\eta+Pe}{\eta}\right)}+\frac{\exp(\eta)-1}{\eta\left(1+\dfrac{\eta}{\eta+Pe}\right)} \tag{1-225}$$

式中，$\eta=\dfrac{Pe}{2}\left(\sqrt{1+\dfrac{4E_{OV}}{APe}}-1\right)$；$Pe=\dfrac{Z_l^2}{D_E t_L}$。

（5）有雾沫夹带时的塔板效率 E_{MV}

$$E_{MV}=\frac{E'_{MV}}{1+\dfrac{e_V V\rho_V}{L\rho_L}E'_{MV}} \tag{1-226}$$

通过实验测定的是 E_{MV}，根据 E_{MV} 和 E_{ML} 的如下关系求得 E_{ML}。

$$E_{MV}=\frac{E_{ML}}{E_{ML}+\dfrac{1}{A}(1-E_{ML})} \tag{1-227}$$

同样以上变量和公式如果不利用计算机进行数据处理将十分烦琐，将有关变量和公式输入到 Excel 软件后，处理结果列于表 1-50。

1.4.7 气液固三相流体力学和塔板效率

1.4.7.1 气液固三相流体力学

随着化学工业的发展，分离塔内气液固三相流动也会出现，例如反应与分离（吸收、精馏和萃取）耦合过程。在这类塔的气液固三相流动中，为了防止固相沉积造成塔内堵塞宜选用筛板塔。当液相中含有固体颗粒时，如果按纯液体计算，雾沫夹带和塔板压降误差较大。例如，雾沫夹带对 50 个数据点计算值与实验值的平均相对误差为 29.83%，塔板压降对 50 个数据点计算值与实验值的平均相对误差为 1.25%，因此有必要对雾沫夹带和塔板压降的计算模型进行修正。

表 1-50 利用 Excel 电子表格计算塔板效率

变量名	单位	数值	变量名	单位	数值
温度	℃	14	汽相传质单元数 N_g		1.7326
平衡氧浓度	mg/L	5.75	液相流程长度 Z_L	m	0.3286
进口氧浓度	mg/L	9.43	板上持液量	m^3/m^2	0.0405
出口氧浓度	mg/L	7.66	液相扩散系数	cm^2/s	2.35E-05
液相塔板效率 E_{mL}(实验值)		0.4809	液相停留时间 t_L	s	1.7508
汽相黏度	cP	0.018	液相传质单元数 N_L		0.7177
汽相扩散系数	cm^2/s	0.1779	点效率 E_{ov}		0.000462
汽相密度	kg/m^3	1.1884	涡流扩散系数 De	m^2/s	0.002428
Sc 准数		0.8515	Pe 准数		25.4048
汽相动能因子 F		0.6578	η 数		0.6982
平均液流宽度 l_f	m	0.403	汽相塔板效率 E_{mv}		0.000652
氧平衡常数 m		68019.3	修正后的汽相塔板效率 E_{mv}		0.000652
操作线与平衡线斜率之比 A		0.000644	液相塔板效率 E_{ml}(计算值)		0.503

经过回归关联后，得到雾沫夹带的计算方程[93]如下：

$$e_v=\frac{0.2745}{\sigma}\left(\frac{w_G}{H_T}-h_f\right)^{0.9524}\quad (w=0.02\text{ 时})\tag{1-228}$$

$$e_v=\frac{0.1867}{\sigma}\left(\frac{w_G}{H_T}-h_f\right)^{1.2728}\quad (w=0.05\text{ 时})\tag{1-229}$$

式中 σ——表面张力，dyn/cm；

w——固含率（质量分数）；

$w_G=\dfrac{V/3600}{A_T-A_f}$，$h_f=2.5h_L/1000$。

采用上述两式，对 50 个数据点雾沫夹带计算值与实验值的平均相对误差为 5.23%。液体混合物的密度按下式进行校正：

$$\rho_m=w\rho_s+(1-w)\rho_L\tag{1-230}$$

然后可按式(1-231)～式(1-233) 计算塔板压降，此时对 50 个数据点计算值与实验值的平均相对误差为 7.54%。显然计算结果的准确性将大大改善。

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_l\tag{1-231}$$

$$\Delta p_c=1000\times\xi\frac{u_0^2}{2}\rho_V\tag{1-232}$$

$$\Delta p_l=\beta(h_w+h_{ow})\rho_L g\tag{1-233}$$

式中 β——充气因子。

根据干板压降的实验数据，回归关联得 $\xi=2.1$。

在固含率较小的情况下（$w=0\sim10\%$），漏液率变化不明显，因此漏液率 W 可以近似按照纯液体的计算公式进行计算。

$$\frac{W}{A_0}=0.020Fr^{-1}-0.030\tag{1-234}$$

$$Fr=u_0\left(\frac{\rho_G}{gh_L\rho_L}\right)^{0.5}\tag{1-235}$$

式中 A_0——筛孔总面积，m^2；

u_0——空塔气速，m/s。

1.4.7.2　气液固三相塔板效率

虽然非平衡级模型能够应用传质和传热速率式来模拟塔中的真实情况，但是它需要传质系数、传热系数、传质比表面积等许多基础数据，应用起来十分不方便，因此在精馏的设计计算中应用得最为广泛的是平衡级模型，将影响传质动力学的因素归结到塔板效率之中。将平衡级模型与塔板效率模型相结合将具有与非平衡级模型同等的计算精度[94]。在某一筛板塔气液固三相流中气液相流量与塔板效率的变化关系[95]，见图 1-54。

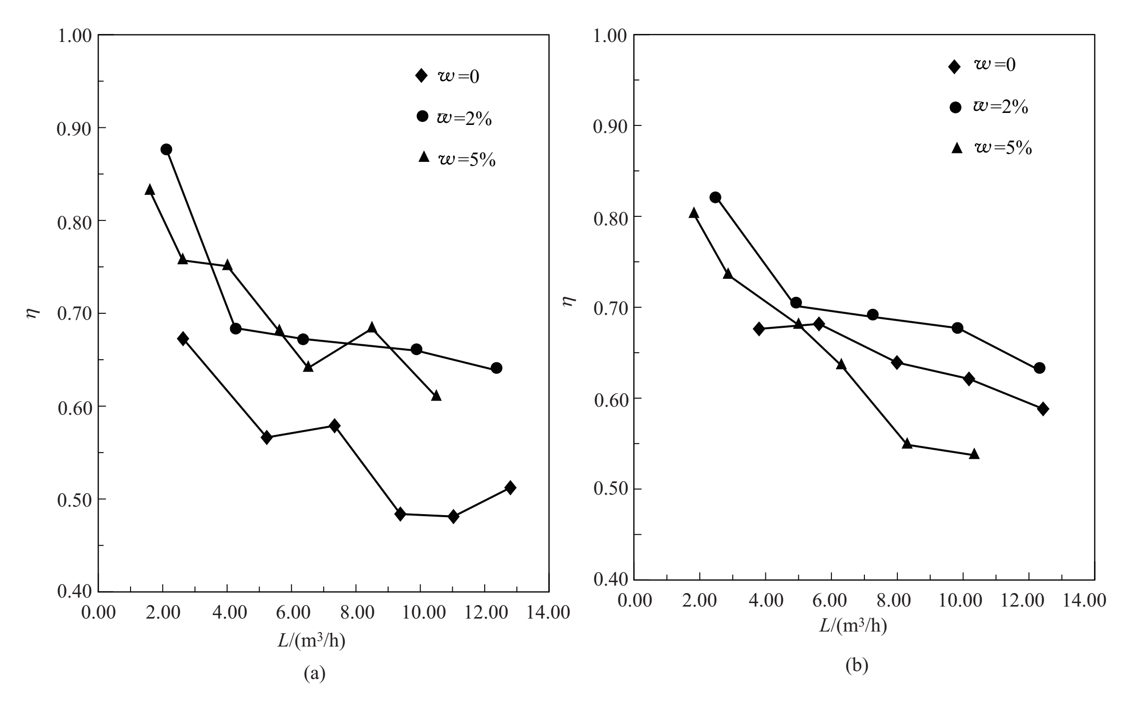


图 1-54　液相流量 L 对塔板效率 η 的影响

($u_a = 0.576$m/s，$u_b = 0.706$m/s)

固含率对塔板效率的影响规律：随着液相流量的增加，塔板效率在趋势上是降低的；固含率较低时塔板效率增加明显，固含率较高时塔板效率增加不明显，反而可能有所下降。原因是固含率较低时，由于颗粒粒径很小，固相颗粒的加入促进了液相的扰动，降低了液膜厚度（假设液膜控制），有利于气液相充分传质。固含率较高时，由于固相的存在降低了固液混合物中液相分数，气液之间的接触面积减小；而且当固体粒子较多时，产生扩散阻力效应，导致气液接触不充分；同时固含率较高时，固液混合物的黏度增大，不利于气液传质。在这些因素的共同作用下，塔板效率表现为增加不明显，甚至可能下降。这种现象与文献［96，97］中描述固相粒子的增强效应是一致的。

类似气液两相，当采用美国化学工程师学会（AIChE）所提出的算法对气液固三相筛板塔进行设计[1]时，对于固液混合物的密度和黏度采用下式[98]进行校正：

$$\rho_m = w\rho_s + (1-w)\rho_L \tag{1-236}$$

$$\mu_m = \mu_L(1+4.5\phi) \tag{1-237}$$

式中　ρ_s，ρ_L，ρ_m——固体颗粒、液相和固液混合物密度，kg/m³；

ϕ——固相体积分数；

μ_L，μ_m——液相和固液混合物黏度，Pa·s。

按照 AIChE 方法计算塔板效率，对气液 11 个和气液固 23 个数据点计算值与实验值的平均相对误差分别为 14.0%和 12.0%，验证了气液塔板效率的计算公式可用于气液固三相板效率。

1.5 非等温吸收

1.5.1 吸收过程的热效应

1.3 节中所讨论的吸收过程基于等温过程，这只适用于吸收热效应很小，气液温度变化不大的场合。当热效应大时，将产生很大的误差。

吸收的热效应包括：

① 溶质的溶解热（包括冷凝热、混合热，化学吸收的反应热）；

② 溶剂发生气化或冷凝时的相变热；

③ 气、液两相温度不同时发生直接传热；

④ 通过设备的散热。

吸收过程的溶解热与温度、压力及溶液浓度有关，可由微分溶解热与积分溶解热计算而得。微分溶解热 h_d 为 1kmol 溶质溶解于浓度为 x 的无限大量溶液时（此时 dx 接近零）所放之热（kJ/kmol），积分溶解热为 1kmol 溶质溶于 $n$kmol 溶剂，生成浓度为 $x=\dfrac{1}{n+1}$的溶液时每 kmol 溶液所放之热 ΔH_i（kJ/kmol），可以证明[101]二者的关系为

$$\Delta H_d=\Delta H_i+(1-x)\frac{d\Delta H_j}{dx} \tag{1-238}$$

在吸收过程中，当溶质浓度由 x_1 变为 x_2，则每 kmol 溶质的中间溶解热为[99]

$$\Delta H_{d1,2}=\Delta H_{i2}+(1-x_2)\frac{\Delta H_{i2}-\Delta H_{i1}}{x_2-x_1} \tag{1-239}$$

式中，ΔH_{i1}、ΔH_{i2}分别为浓度 x_1、x_2（摩尔分数）时的积分溶解热（kJ/kmol）。

有关气体的溶解热数据可查文献［5，100，101］。

影响吸收过程气、液两相温度的因素有：①气、液入塔温度；②溶质在入塔气体中的浓度及吸收量；③溶解热、反应热与相变热的大小；④液气比；⑤散热及冷却效果（移热量）；⑥设备型式及操作条件等。其定量计算由物料衡算及热量衡算决定。

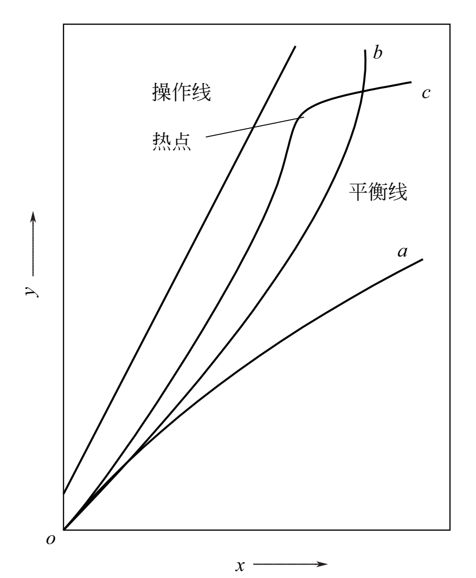


图 1-55 吸收平衡线类型
oa—等温吸收；ob—简单绝热吸收；oc—考虑多种热效应

热效应对吸收过程的影响有两个方面。

(1) 对气液平衡的影响

当溶解热不很大时，随着吸收的进行，溶液中溶质浓度 x 增加，放出的热量使溶液温度升高，从而加大了其气相中的平衡浓度 y，使平衡线由等温吸收时的 oa 线成为 ob 线（见图 1-55），使吸收推动力较等温过程减少很多（特别是塔底附近）。

当热效应较大时，溶液温度上升较快，当温度升高至一定程度而使溶剂气化，并受上升的低温气体所冷却，当这两项散热量超过溶解放热量时，液体温度

反而下降，此时平衡曲线见图 1-55 中的 oc 线，其中液体温度最高点（称热点）在塔的中部，若仍按 ob 型平衡线来计算塔高，将引起很大的误差。

（2）对传质系数的影响

吸收温度的提高对气相传质分系数 k_G 和液相传质系数 k_L 的影响各不相同。一般，温度升高使 k_G 下降（$k_G \propto T^{-0.56}$[5]），而 k_L 则增加（扩散系数 D_L 增加，μ_L 减小）。此外，对化学吸收过程，温度升高使反应速率增加。所以，对于气膜控制的系统，宜在较低温度下操作，而对液膜控制及化学反应控制的过程可在较高温度下进行吸收。

1.5.2 非等温吸收近似算法

此法不考虑溶剂的气化，不考虑两相间的传热，假定吸收溶质的溶解热（反应热）全部用来加热液体，根据热量衡算可得塔内某截面上液体温度 t_L 与液相溶质浓度 x_A 的关系

$$t_L = t_{L2} + (x_A - x_{A2})\Delta H_{dm}/c_{pL} \tag{1-240}$$

当溶质浓度变化大时

$$t_L = t_{L2} + \frac{x_A - x_{A2}}{c_{pL}}\left[\Delta H_{i2} + (1 - x_{A2})\frac{\Delta H_{i1} - \Delta H_{i2}}{x_A - x_{A2}}\right] \tag{1-241}$$

式中　t_{L2}——液体进入塔顶时的温度，℃；

x_{A2}——液体进入塔顶时含溶质 A 的摩尔分数；

ΔH_{dm}——溶质微分溶解热平均值，kJ/kmol；

c_{pL}——溶液比热容，kJ/(kmol·℃)，$c_{pL} = \sum_{i=1}^{c} c_{pLi} x_i$

ΔH_i——溶液的积分溶解热，kJ/kmol。

在塔中取若干截面，令截面上的 $x_A = x_{A2}$、$x_{A3} \cdots x_{A1}$，按式(1-240) 或式(1-241) 求得相应的温度 t_{L2}、$t_{L3} \cdots t_{L1}$（其中下标 2 表示塔顶截面、下标 1 为塔底截面，其余为中间截面)，由此可根据平衡关系计算与 $x_{A2} \cdots x_{A1}$ 相平衡的 $y_{A2}^* \cdots y_{A1}^*$，将各对（x_{A2}，y_{A2}^*）…（x_{A1}，y_{A1}^*）相联结，即得在“绝热”条件下两相主体的非等温平衡线。有了该线，再根据物料衡算求出操作线，即可按 1.3 节中所述方法求 N_{OG} 或 N_{OL}。

文献［102］以三次样条插值函数计算各温度下的平衡关系（由实验数据），用式(1-240) 求 t 与 x 的关系，求得的（x_{A2}，y_{A2}^*）…（x_{A1}，y_{A1}^*）各点以最小二乘法回归为 $y = f(x)$ 多项式，从而可以在计算机上求解这种简单的非等温吸收过程。

有关此类问题的手算算例，见文献［1～3］等。

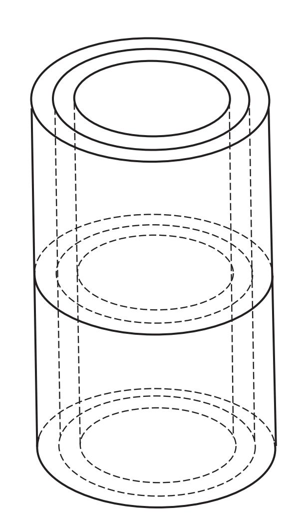


图 1-56　填料塔内混合池划分

1.5.3 严格算法

非等温吸收的严格算法要求全面考虑 1.5.1 中所述的四种热效应，而且气液相间的直接传热与气化冷凝过程与传质过程是分不开的，所以描述塔内非等温吸收过程的方程有物料衡算方程（M)、热量衡算方程（H)、相平衡方程（E)、传质传热速率方程（R）及归一方程（S）等。

三维非平衡混合池模型[103]可较好地模拟强放热非等温吸收过程。除将填料塔分为 M 段外，每段又划分为 N 个同心环形混合池（见图 1-56)，则模型中共有 $N \times M$ 个混合池，对每个混合池可以列出一组 MERSH 方程，其中包括轴向及径向的涡流扩散系数和各池

间的气液流量。其计算方法与板式塔类似，该模型已经用于直径 6.8m 填料塔的改造设计上，对所改造设备的测试结果表明，模型预测的浓度及温度曲线与实际情况吻合。

但是该模型的复杂性不仅是数学计算上的烦琐，更有赖于模型中的参数如传质系数、传热系数、涡流扩散系数及气液流速分布的准确性。目前，对填料塔内的传质传热及流体分布问题已经有了初步研究结果，有关计算机软件也正在完善之中。

平衡级模型中的 SR 法、NRSR 法[73]等，可作为以上模型的简化法，用于接近理想溶液（烃类）的吸收，如对非理想溶液，则用溶解热（反应热）对 H 方程进行修正，原则上也是可以应用的。

文献［104］阐述了伴有化学反应的绝热吸收填料塔设计，提出了包括气膜阻力和液膜阻力，气液两相传热、传质并存时，较为精确的数学模型。

将填料塔分成高度为 dZ 的若干微元薄层，每层中物料、热量的传递如图 1-57 所示。

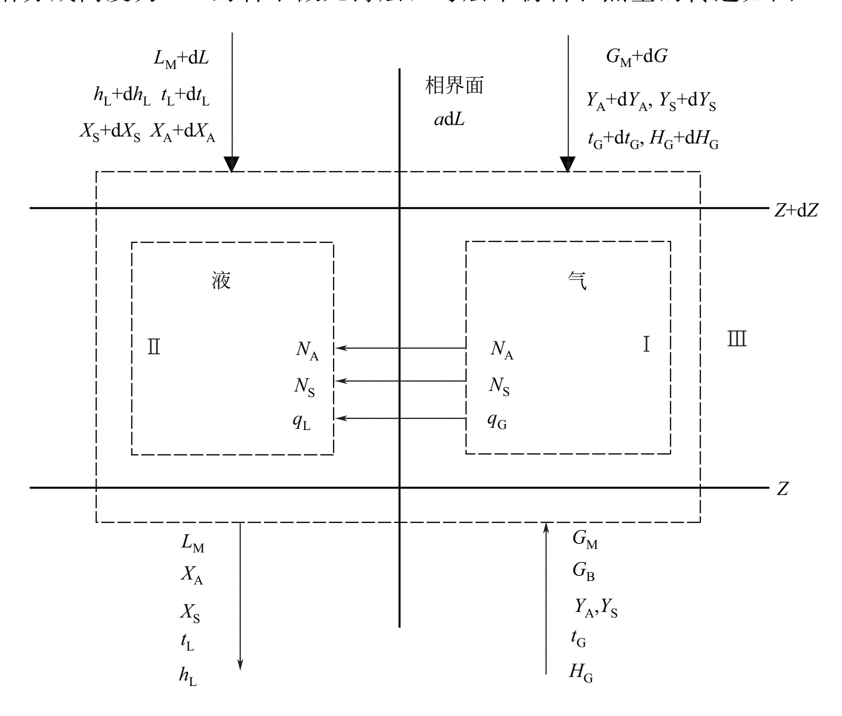


图 1-57 吸收塔中微元段传质与传热示意

（1）微元薄层中的传质速率方程

溶质传质过程：

$$N_A a\,dZ = K_G a p(Y_A - Y_A^*)\,dZ = -G_B dY_A \tag{1-242}$$

从而得到微元段填料高度中溶质浓度变化率为

$$\frac{dY_A}{dZ} = \frac{-K_G a p(Y_A - Y_A^*)}{G_B} \tag{1-243}$$

同理可得该层中溶剂浓度的变化率

$$\frac{dY_S}{dZ} = -\frac{K_G a p(Y_S - Y_S^*)}{G_B} \tag{1-244}$$

式中 Y_A，Y_S——溶质、溶剂的比摩尔分数；

G_B——惰性气体摩尔流量。

（2）微元填料层中的热量衡算

① 对于气相Ⅰ

$$输入焓=G_B H_G$$

$$H_G=c_{pB}(t_G-t_O)+Y_A[c_{pA}(t_G-t_O)+H_{OS}]+Y_S[c_{pS}(t_G-t_O)+H_V] \tag{1-245}$$

$$输出焓=G_B(H_G+dH_G)-(G_B dY_A)[c_{pA}(t_G-t_O)+H_{OS}]-(G_B dY_S)[c_{pS}(t_G-t_O)+H_V] \tag{1-246}$$

式中后两项为质量传递而引起的热量传递。

$$dH_G=c_{pB}dt_G+Y_A c_{pA}dt_G+[c_{pA}(t_G-t_O)+H_{OS}]dY_A+Y_S c_{pS}dt_G+[c_{pS}(t_G-t_O)+H_V]dY_S \tag{1-247}$$

由于输入焓－输出焓＝传热速率＝$q_G a\,dZ$

$$=K_t a(t_G-t_L)dZ \tag{1-248}$$

式中　K_t——传热吸收，kJ/(m^2·h·℃)。

因此

$$-G_B(c_{pB}+c_{pA}y_A+c_{pS}Y_S)dt_G=K_t a(t_G-t_L)dZ \tag{1-249}$$

从而得气相温度随填料层高度的变化率为

$$\frac{dt_G}{dZ}=\frac{-K_t a(t_G-t_L)}{G_B(c_{pB}+c_{pA}Y_A+c_{pS}Y_S)} \tag{1-250}$$

② 对于液相Ⅱ

$$\begin{aligned}输入焓=&(L_M+dL)(H_L+dH_L)+(-G_B dY_A)[c_{pA}(t_G-t_O)+H_{OS}]\\&+(-G_B dY_A)[c_{pS}(t_G-t_O)+H_V]\end{aligned} \tag{1-251}$$

$$输出焓=L_M H_L \tag{1-252}$$

同样，输入焓－输出焓＝液相到气相的传热速率

$$=q_G a\,dZ=-K_t a(t_G-t_L)dZ \tag{1-253}$$

从而可得

$$\begin{aligned}Lc_{pq}(dt_L/dZ)=&G_B(c_{pB}+c_{pA}Y_A+c_{pS}Y_S)\frac{dt_G}{dZ}+G_B[c_{pA}(t_G-t_O)+H_{OS}]\\&\frac{dY_A}{dZ}+G_B[c_{pS}(t_G-t_O)+H_V]\frac{dY_S}{dZ}\end{aligned} \tag{1-254}$$

（3）全塔总衡算

总物料衡算（下标 1 为塔底，2 为塔顶，m 为平均）

$$x_{A1}-x_{A2}=(G_B/L)_m(Y_{A1}-Y_{A2}) \tag{1-255}$$

$$Y_A=y_A/(1-y_A-y_S),\quad G_B=G_1(1-y_{A1}-y_{S1})$$

从全塔热衡算，可求得塔底液温 t_{L1}

$$\begin{aligned}t_{L1}=&\{(G_B/L)[c_{pB}(t_{G1}-t_{G2})+c_{pA}(Y_{A1}t_{G1}-Y_{A2}t_{G2})+(Y_{S1}-Y_{S2})H_V\\&+c_{pS}(t_{G1}Y_{S1}-t_{G2}Y_{S2})+(Y_{A1}-Y_{A2})H_{OS}]+c_q t_{L2}\}/(c_{pq}+x_{A1}c_q)\end{aligned} \tag{1-256}$$

模型参数的计算

① 传质系数，在化学吸收中气相总传质系数可表示为

$$K_G a=\left(\frac{1}{k_G a}+\frac{1}{EHk_L a}\right)^{-1} \tag{1-257}$$

式中，E 为化学反应增强因子，见化学吸收一节，对物理吸收，$E=1$；k_L 为物理吸收时的液相传质系数，k_G、k_L 可按恩田模型计算。

② 传质与传热之间的影响及其相似类比。在传热与传质同时发生的过程中，可采用两者的相似类比求得传热系数。一般，由于液体的热导率较气体大得多，可认为传热过程中液膜阻力可忽略，两相界面温度接近液相主体温度[104,105]，可采用气相传热分系数与传质分系数之比以求得气相传热分系数[105]。

$$K_t a / k_{GA} a = c_p (Le)^{2/3} = c_p (\lambda_G / \rho_G c_p D_A)^{2/3} \tag{1-258}$$

式中 k_{GA}——A 组分气相传质分系数；

K_t——传热吸收＝气膜传热系数（液相传热阻力可忽略）kJ/(m^2·s·℃)；

Le——Lewis 准数，$Le = \lambda_G / (\rho_G c_p D_A)$；

λ_G——气体的热导率，W/(m·℃)。

同时，由于传质和传热的类似性，质量流速不但影响 R_G 也影响 K_t，在浓度变化很大的化学吸收中，应考虑其影响而将 K_t 加以修正，修正后的传热分系数 K_t' 为

$$K_t' a = -G_B \left(c_{pA} \frac{dY_A}{dZ} + c_{pS} \frac{dY_S}{dZ} \right) \Big/ \left\{ 1 - \exp\left[G_B \left(c_{pA} \frac{dY_A}{dZ} + c_{pS} \frac{dY_S}{dZ} \right) \Big/ (h_G a) \right] \right\} \tag{1-259}$$

③ 易挥发溶剂的蒸发和冷凝。此过程的液膜阻力可忽略不计，故其传质系数取决于气膜阻力，可用扩散系数 D 进行类比，即

$$k_{GS} / k_{GA} = D_S / D_A \tag{1-260}$$

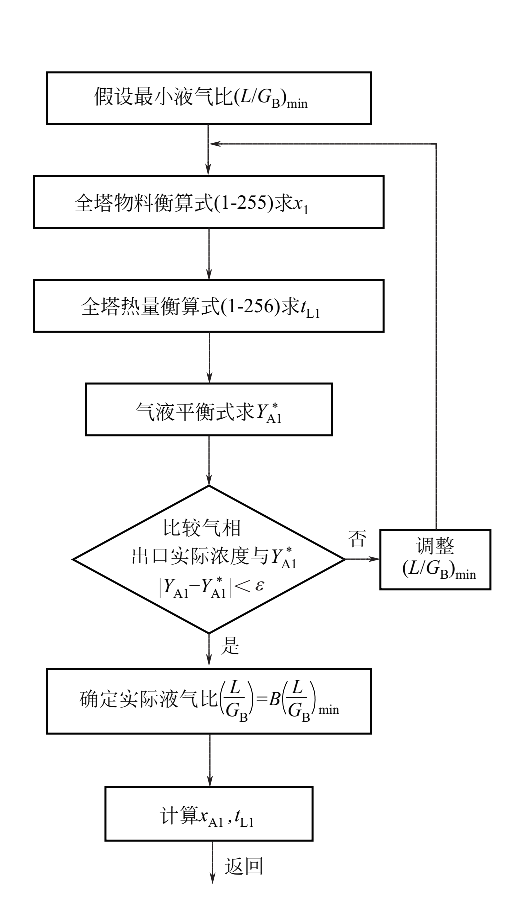


图 1-58 求最小液气比框图子程序 1

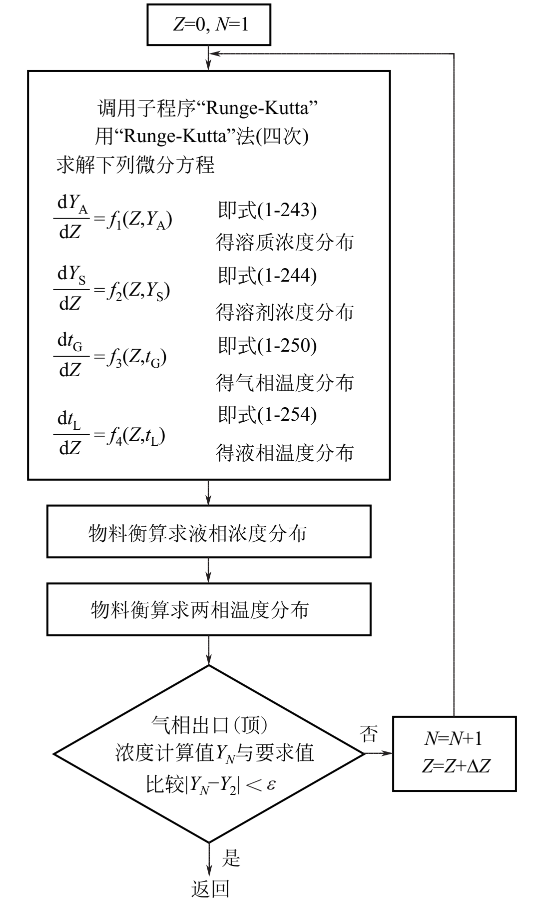


图 1-59 子程序 2，求 Y、t 分布

而且溶剂的分压也近似等于其饱和蒸气压。

模型的数值解

对于填料吸收塔设计，一般已知：气、液相进口流量、组成和温度，查知有关参数溶解（反应）热 H_{OS}、溶剂蒸发热 H_V，气、液相的比热 c_p、密度ρ、分子量 M、扩散系数 D，有化学反应时要知道增强因子的计算式等。

先计算吸收过程的最小液气比，可用溶质、溶剂的平衡方程，全塔物料衡算方程式(1-255)，全塔热衡算方程式(1-256)，按以下框图计算（图 1-58)，再按 1.3 节所述方法，确定操作液气比，求得塔底液体流量、温度与组成。

微分方程式(1-243)、式(1-244)、式(1-250)、式(1-254）的数值解：用 Runge-Kutta 法（四次），迭代计算每一微分填料层的气、液相组成和浓度的变化，并由之算出所需填料高度。计算框图见图 1-58～图 1-60。

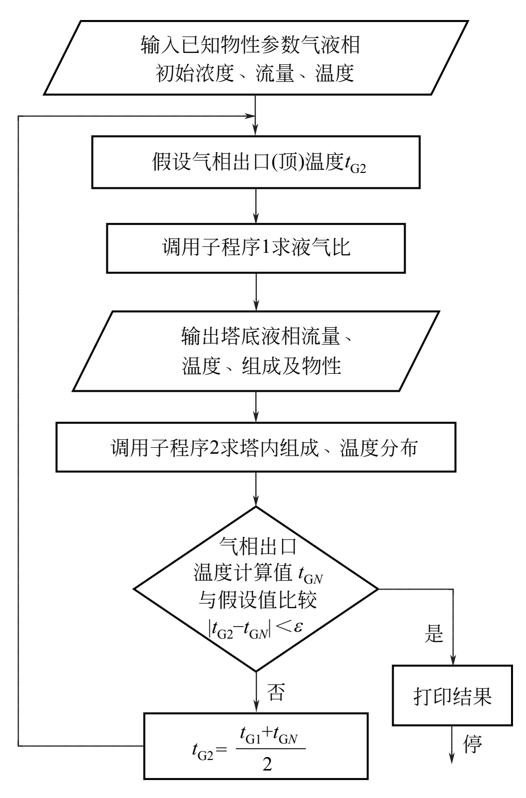


图 1-60　考虑各种热效应（包括化学反应）的吸收塔计算程序（主程序）

1.6　化学吸收

1.6.1　概述

在石油化工生产中，化学吸收主要应用于气体净化。例如，从天然气中脱除 CO_2，甲醇生产中合成气的脱 H_2S 及 CO_2，用 NaOH 洗涤除去裂解气中的酸性气体，丙烯腈生产中用稀硫酸洗涤除去过量的 NH_3，甲烷氯化物生产中用碱洗涤除去 HCl，环氧乙烷生产中脱除 CO_2 等。

化学吸收也属于化学反应工程中的气液相反应，自 20 世纪 60 年代以后，化学吸收的理论

有了较系统的发展，并发表了不少著作与文献[1,106~110]。

一般，化学吸收的速率较物理吸收的大，这是由于在液膜或液相主体中的化学反应减小了液相中的溶质浓度，溶质的平衡分压降低，推动力增加，从而加大了吸收速率；在填料表面的停滞液体对物理吸收不提供有效的传质表面，但对化学吸收可能仍然有效，所以气液两相的接触面积增大；对瞬间或快速反应，由于反应在界面或液膜内完成，所以溶质在液相中的扩散阻力减小，使传质系数增加。

化学吸收所用的溶剂，除了类似于对物理吸收所用溶剂的要求外，一般希望活性组分浓度尽可能高。但实际活性组分的摩尔浓度也受到一定的限制，这是由于浓度增加将导致：①组分因蒸气压增加，而使损失增加；②烃类的溶解度增加，气相有用组分的损失增加；③腐蚀；④黏度增加；⑤溶液沸点升高，使再生耗用蒸汽量有可能增加；⑥富液中较高酸性气体吸入，有形成沉淀的危险。近年来缓蚀剂的广泛使用及耐腐蚀材质的应用，腐蚀已不是主要因素，因而溶剂的浓度可提高。与物理溶剂相比，化学溶剂虽具有吸收容量大、净化程度高等优点，但由于对设备材质要求高、副反应多及对环境带来一些影响，所以成本也要相应高些。

1.6.2 化学吸收分类

化学吸收过程的吸收速率与传质速率和化学反应速率有关。当吸收过程的化学反应缓慢，化学反应量与物理吸收量相比可以忽略时，此时可视为物理吸收过程。倘若化学反应为一级或拟一级反应，则可得 $k_1\tau \ll 1$，即吸收液在吸收器中的停留时间过短或液相中的化学反应速率常数很小，过程可视为物理吸收。如果溶液的停留时间较长或反应条件较好的情况下，化学反应不仅在液膜中进行，而且还要扩散到液相主体中进行。

为了表示反应与传质两者作用的相对大小，令

$$M=\frac{\text{已溶解的气体在液膜内进行反应的量}}{\text{未反应而通过液膜传质进入液相主体的气体量}}$$

对一级反应，由双模模型可导得 $M=k_1\delta_L/k_L=D_Lk_1k_L^2$，无量纲准数 M 表示了液膜中反应速率与传质速率之比值。$M\ll 1$ 说明液膜的反应速率较传质速率小，称为慢反应。由此可推论：如果 $M\gg 1$，说明液膜中的反应速率远较传质速率大，传递的溶质量可以在膜中反应完毕，称之为快反应；如果 M 更大，则可认为在液膜中某一反应面瞬间完成，此时称为瞬间反应。因此，无量纲准数 M 是气液反应类别的判别依据，如表 1-51 所示。

表 1-51 化学吸收中反应类别的判断

反应类别	判别条件	反应进行情况
瞬间反应	M 更大或 $M\to\infty$	反应在膜中某反应面上瞬间完成
快速反应	$M\gg 1$	反应在液膜中进行完毕
中速反应	M 在 1 左右	反应既在膜中进行，又扩散至液相主体中进行
缓慢反应	$M\ll 1$	反应在液膜主体中进行

对一级反应，令

$$H_a=\sqrt{M}=\sqrt{D_Lk_1/k_L}=(D_L/k_L)/\sqrt{D_Lk_1}=\delta_D/\delta_R \tag{1-261}$$

其中，H_a 称为化学吸收准数，又称为化学吸收八田数，其含义为液膜内化学反应速率与通过液膜传质速率之比。由此导得 H_a 为扩散边界层液膜厚度 δ_D 与界面下反应面或反应区深度 δ_R 的比值。Astarita[5] 导得，$\sqrt{M}=\sqrt{\tau_D/\tau_R}$，式中 τ_D 为扩散时间，τ_R 为反应时间，表示化学反应使界面浓度 c_{Ai} 降低至主体浓度 c_{AL} 时所需的时间。

当 $\sqrt{M}\to\infty$，则 $\delta_R=0$，此时为界面上完成的瞬间反应；

当 $\sqrt{M}>3$，$\delta_R<\delta_D$，此为扩散至膜内某一平面上完成的瞬间反应；

当 $\sqrt{M}\geqslant1$，$\delta_R=\delta_D$，此为在膜内某区间或整个膜内进行的快速反应；

当 $\sqrt{M}<1$，$\delta_R>\delta_D$，此为反应扩散到液相主体进行的慢反应。

1.6.3 增强因子

增强因子 E 与反应类别、反应速率常数、扩散系数、流动条件等有关[111]。当化学吸收速率以物理吸收为基准比较时，可表达为

$$N_A=k_L(c_{Ai}-c_{AL})=Ek_L^0(c_{Ai}-c_{AL}) \tag{1-262}$$

式中 N_A——化学吸收速率，kmol/（m^2 · s）；

k_L——化学吸收时的液相传质系数，kmol/[m^2 · s ·（kmol/m^3）]，即 m/s；

k_L^0——物理吸收时的液相传质系数，kmol/[m^2 · s ·（kmol/m^3）]，即 m/s；

E——增强因子，无量纲；

c_{Ai}——界面上溶质 A 的浓度，kmol/m^3；

c_{AL}——液相主体中溶质 A 的浓度，kmol/m^3。

由此得

$$E=k_L/k_L^0 \tag{1-263}$$

由式(1-263) 可见，增强因子等于化学吸收时的液相传质系数与物理吸收时液相传质系数之比。由于化学吸收的气相扩散与物理吸收相同，所以对化学吸收的处理，就是求取因化学反应使传质系数提高的倍数，即增强因子 E。当增强因子已知后，与物理吸收一样，就可求取总的传质系数（Ek_L^0），并由此进行设计计算。

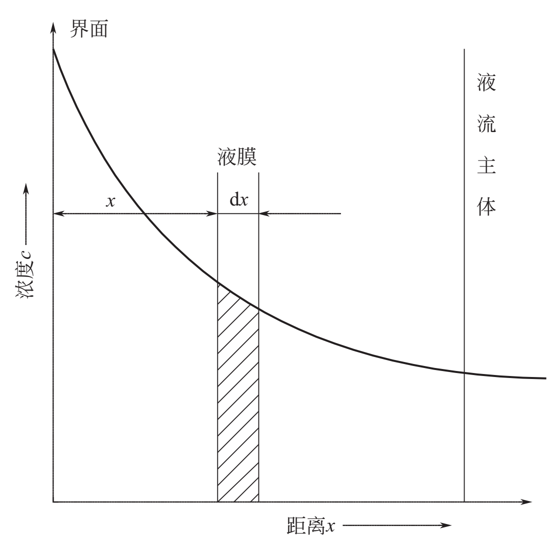


图 1-61 扩散微分方程建立

化学吸收主要应用于气体净化，着眼于传质速率的快慢，用增强因子来说明化学反应对传质的增强效果是合适的。增强因子取决于 a_L 与 M 值，a_L 表示液相容积（或厚度）与液膜容积（或厚度）之比，数值通常为 10～10^4。

1.6.4 化学吸收速率

化学吸收是传质与化学反应同时进行的过程，气相中被吸收的组分（溶质）从气相通过气液相界面向液相传递，在液相中与液相吸收剂进行反应。此时溶质在液相中传递和化学反应是同时进行的，不是一个串联过程。目前描述化学吸收过程机理的模型有双模模型、渗透模型和表面更新模型等。然而各模型在描述化学吸收过程中各有欠缺，在实际应用中，采用各种模型处理时，结果相差亦不大。因此，习惯上较多采用的还是双膜模型。

对于被吸收气体 A 与溶液中活性组分 B 的不可逆反应，A(G)＋bB(L)→Q(生物成)，在稳态扩散时，应用双膜模型（图 1-61），取单元体积微元液膜考察，对被吸收气体组分 A 进行物料衡算时，可得

$$-D_{AL}\frac{dc_A}{dx}=-D_{AL}\frac{d}{dx}\left(c_A+\frac{dc_A}{dx}dx\right)+r_A dx$$

或
$$D_{AL}\frac{d^2c_A}{dx^2}=r_A \tag{1-264}$$

同理，在微元液膜内活性组分 B，得
$$D_{BL}\frac{d^2c_B}{dx^2}=br_A \tag{1-265}$$

式中 c_A，c_B——分别为可溶气体 A 和吸收剂中活性组分 B 在液膜中的浓度，kmol/m^3；

D_{AL}，D_{BL}——分别为 A 和 B 在液膜中的扩散系数，m^2/s；

x——气液界面至液膜内某微元的深度，m；

r_A——反应速率，kmol/(m^3·s)；

b——与 1molA 反应的 B 的计量系数。

1.6.4.1 一级和拟一级不可逆反应

混合气体中的溶质 A 与溶液中活性组分 B 进行反应生成产物 Q，若反应为不可逆反应，吸收剂中活性组分 B 的浓度很大，以致在液膜中的变化可以忽略，则反应可视为拟一级反应，其反应速率可表达为
$$r_A=k_1c_A \tag{1-266}$$

（1）以双膜模型处理

稳态传质时，求解扩散-反应速率方程式，得传质速率 N_A［kmol/(m^2·s)］为
$$N_A=\frac{k_Lc_{Ai}\sqrt{M}[\sqrt{M}(\alpha_L-1)+\tanh\sqrt{M}]}{(\alpha_L-1)\sqrt{M}\tanh\sqrt{M}+1} \tag{1-267}$$

其中 $\alpha_L=v/\delta_L$，表示液相容积（厚度）与液膜容积（厚度）之比，v 为单位传质表面的积液容积 m^3/m^2，α_L 之值通常为 $10\sim10^4$。与物理吸收速率 $N_A=k_Lc_{Ai}$比较，化学吸收增强因子为
$$E=\frac{\sqrt{M}[\sqrt{M}(\alpha_L-1)+\tanh\sqrt{M}]}{(\alpha_L-1)\sqrt{M}\tanh\sqrt{M}+1} \tag{1-268}$$

① 快反应。反应速率很大时，$M\gg1$，$\sqrt{M}>3$ 时，$\tanh\sqrt{M}\rightarrow1$
$$E=\sqrt{M} \tag{1-269}$$

此时吸收速率
$$N_A=Ek_Lc_{Ai}=\sqrt{M}k_Lc_{Ai}=c_{Ai}\sqrt{k_1D_{AL}} \tag{1-270}$$

式(1-270) 表示，当 $\sqrt{M}>3$ 时，$E=\sqrt{M}$，因此吸收速率仅取决于反应速率常数 k_1、扩散系数 D_{AL}和界面上溶质的浓度 c_{Ai}，而与液膜传质系数及液膜厚度无关。因此，加剧液相湍动是不能增加吸收速率的，但改善反应条件、增加传质表面和提高界面被吸收组分的浓度却能有效地提高吸收速率。

② 虽非快速反应，但 α_L 很大，当满足 $(\alpha_L-1)\gg1/\sqrt{M}\tanh\sqrt{M}$ 和 $(\alpha_L-1)\gg\tanh\sqrt{M}/\sqrt{M}$时，虽然在液膜中反应不能进行完毕，但从液膜扩散至液相主体的组分 A 能在主体中反应完全。式(1-268) 可简化为[112]
$$E=\sqrt{M}/\tanh\sqrt{M} \tag{1-271}$$

③ 慢反应。$M\ll1$，即反应速率很小时，反应将在液相主体中完成。当 $M<0.2$ 时，$\tanh\sqrt{M}\rightarrow\sqrt{M}$，式(1-268) 可简化为

$$E=\frac{\alpha_L M}{\alpha_L M-M+1} \tag{1-272}$$

其中，$\alpha_L M=\frac{\nu k_1 \delta_L}{\delta_L k_L}=\frac{\nu k_1 c_A}{k_1 c_A}$，表示液相反应速率与液膜传质速率之比，其数值的大小也表征反应速率与传质速率的相对大小。

如果吸收设备的存液甚多，$\alpha_L \gg 1$，即使 M 较小，$\alpha_L M \gg 1$，此时由式(1-269) 可知，$E \to 1$。这说明化学吸收在液相主体中也以某种程度进行，过程速率则由物理吸收速率决定。因此，增加相界面、加强相界面湍动都有利于提高传质速率。

(2) 以表面更新模型处理

对一级不可逆反应，求解非稳态传质方程式，得

$$N_{AS}=c_{Ai}\sqrt{D_{AL}(S+k_1)}=c_{Ai}\sqrt{D_{AL}(S+k_2 c_{BL})} \tag{1-273}$$

$$E_S=\frac{k_S}{k_L}=\frac{\sqrt{D_{AL}(S+k_1)}}{\sqrt{D_{AL}S}}=\sqrt{1+\frac{k_1}{S}}=\sqrt{1+\frac{k_1 D_{AL}}{k_L^2}}=\sqrt{1+M} \tag{1-274}$$

其中，表面更新频率 S，由物理吸收时 $k_L=\sqrt{D_{AL}S}$ 得到。

(3) 以渗透模型处理

对一级不可逆反应，按渗透模型非稳态传质方程式得

$$N_{Ap}=c_{Ai}k_L\ \sqrt{M}\left[\left(1+\frac{\pi}{8M}\right)\mathrm{erf}2\sqrt{\frac{M}{\pi}}+\frac{1}{2\sqrt{M}}e^{-\frac{4M}{\pi}}\right] \tag{1-275}$$

$$E_p=\sqrt{M}\left(1+\frac{\pi}{8M}\right)\mathrm{erf}2\sqrt{\frac{M}{\pi}}+\frac{1}{2}e^{-\frac{4M}{\pi}} \tag{1-276}$$

将上式级数展开为

$$E_p=1+\frac{1}{3}\left(\frac{4M}{\pi}\right)-\frac{1}{30}\left(\frac{4M}{\pi}\right)^2+\frac{1}{210}\left(\frac{4M}{\pi}\right)^3 \tag{1-277}$$

① $\sqrt{M}\leqslant 0.6$ 时，可取式(1-274) 的前两项，误差小于 0.7%。

② $\sqrt{M}$ 较大时，式(1-276) 中 erf2 $\frac{M}{\pi}\to 1$，而最后一项可忽略，故

$$E_p=\sqrt{M}+\frac{\pi}{8\sqrt{M}} \tag{1-278}$$

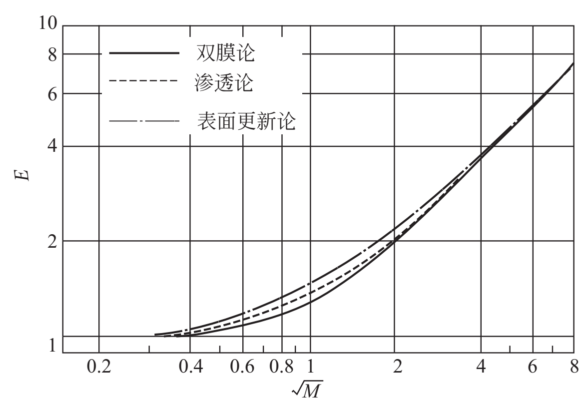


图 1-62　一级不可逆反应时三种传质理论所得 E 值的比较

(4) 三种传质模型的比较

将上述三种模型处理结果比较于表 1-52 和图 1-62。对于一级不可逆反应，尽管化学增强因子 E 的表达式有很大不同，但随着 $\sqrt{M}$ 值的变化，三者的 E 值实际相差并不大，其差别最大不超过 6%，当 $\sqrt{M}\leqslant 0.2$ 及 $\sqrt{M}\geqslant 5$ 时，差距小于 2%。由此说明，在估算化学吸收的传质系数时，工程计算究竟采用哪种模型，主要取决于应用是否方便，一般可选用双膜模型所得的增强因子 E 的表达式。

表 1-52　一级不可逆反应的 E 值

$\sqrt{M}$ \ E	双膜模型	渗透模型	更新模型	$\sqrt{M}$ \ E	双膜模型	渗透模型	更新模型
0.1	1.0033	1.0042	1.0050	2	2.0746	2.1964	2.2361
0.2	1.0133	1.0167	1.0198	5	5.0005	5.0785	5.0991
0.5	1.0820	1.1028	1.1180	10	10.0000	10.0393	10.0499
1	1.3130	1.3788	1.4142				

【例 1-15】 用 NaOH 吸收 CO_2，反应速率 $r=k_2c_{AL}c_{BL}$，NaOH 浓度 c_B 为 0.5kmol/m³，$k_L=1.5\times10^{-4}$ m/s，$k_2=5\times10^3$ m³/（kmol·s），$D_{AL}=1.8\times10^{-9}$ m²/s，界面上 CO_2 分压为 1kPa，$H'_{CO_2}=7.14\times10^3$ kPa·m³/kmol，若液膜中 c_B 可视为常数，试求化学吸收速率。

解　c_B 为常量，反应可视为一级反应

$$k_1=k_2c_B=5\times10^3\times0.5\text{s}^{-1}=2.5\times10^3\text{s}^{-1}$$

$$\sqrt{M}=\sqrt{k_1D_{AL}}/k_L=\sqrt{2.5\times10^3\times1.8\times10^{-9}}/1.5\times10^{-4}=14.142$$

（1）双膜模型　由于 $\sqrt{M}\gg1$，$\tanh\sqrt{M}\to1$，所以

$$E=\sqrt{M}=14.142$$

（2）表面更新模型

$$E_s=\sqrt{1+M}=14.177$$

（3）渗透模型　$\sqrt{M}$ 较大时，按式(1-275）计算

$$E_p=\sqrt{M}+\frac{\pi}{8\sqrt{M}}=14.170$$

以上三个模型计算增强因子结果说明，误差小于 0.2%，因此选用双膜模型值计算化学吸收速率，由式(1-270）得

$$\begin{aligned}N_A&=\sqrt{M}k_Lc_{Ai}=\sqrt{k_LD_{AL}}\,p_{CO_2}/H'_{CO_2}\\&=\sqrt{2.5\times10^3\times1.8\times10^{-9}}\times1/7.14\times10^3\text{kmol/(m·s)}\\&=2.97\times10^{-7}\text{kmol/(m·s)}\end{aligned}$$

1.6.4.2　*瞬间不可逆反应*

当溶质 A 与液相中不挥发性物质 B 发生瞬间不可逆反应时，由于 A 和 B 的反应极快，反应仅需在液膜内某一平面上完成，因此反应带的厚度趋近于零。在反应面上，A 与 B 一相遇就反应完毕，也即 A 与 B 的浓度值均为零。

应用膜模型扩散-反应方程式，求解得传质速率 N_A 为

$$N_A=k_Lc_{Ai}\left(1+\frac{D_{BL}}{bD_{AL}}\cdot\frac{c_{BL}}{c_{Ai}}\right)\tag{1-279}$$

其中，b 为物质 B 反应的化学计量系数。由此得增强因子 E

$$E=1+\frac{c_{BL}}{bc_{Ai}}\cdot\frac{D_{BL}}{D_{AL}}=1+cd\tag{1-280}$$

式中　$c=c_{BL}/(bc_{Ai})$，为活性组分 B 与溶质 A 的计量浓度比；$d=D_{BL}/D_{AL}$，为活性组分 B 与溶质 A 在液相中扩散系数之比。

由式(1-280）可见，对瞬间不可逆反应，化学吸收过程是扩散控制，而与化学动力学无关，增强因子仅与 cd 乘积有关。由于各组分在同一溶液中的扩散系数值几乎都在同一数量级，因此扩散系数之比 d 的影响几乎可不考虑，系统一定，它将是定值。但化学计量浓度之

比 c 则可在很大范围内变化，因此成为影响增强因子的主要因素，也是影响反应面位置的主要因素。当溶质 A 的气相分压等操作条件不变，仅使吸收剂活性组分浓度 c_{BL} 增加。假设 c_{BL} 浓度达到某一值，可使化学吸收的反应面与相界面重合，即 $\delta_L=0$，此时 c_{BL} 称为临界浓度 $(c_{BL})_c$。这时液相对 A 无传质阻力，使过程成为单纯的气膜控制。由此可导得液相活性组分 B 的临界浓度为

$$(c_{BL})_c=\frac{bk_G\delta_L}{D_{BL}}p_A=\frac{bk_G}{k_L}\cdot\frac{D_{AL}}{D_{BL}}p_A=\frac{b}{d}\frac{k_G}{k_L}p_A \tag{1-281}$$

(1) 当 $c_{BL}\geqslant(c_{BL})_c$，吸收过程属气膜控制，吸收速率表达式

$$N_A=k_Gp_A \tag{1-282}$$

(2) 当 $c_{BL}<(c_{BL})_c$，吸收过程属气膜和液膜的双膜控制，吸收速率为

$$N_A=\frac{p_{GA}+\dfrac{H'D_{BL}}{bD_{AL}}\cdot c_{BL}}{\dfrac{H'}{k_L}+\dfrac{1}{k_G}} \tag{1-283}$$

【例 1-16】 H_2S 与 MEA（一乙醇胺）水溶液的反应可视为瞬间反应，当 H_2S 含量较低时，可认为是不可逆反应，即

$$H_2S+RNH_2 \longrightarrow HS^-+RNH_3^+$$

已知 293K 下，$D_{H_2S,L}=1.48\times10^{-9}\ m^2/s$，$D_{RNH_2,L}=0.95\times10^{-9}\ m^2/s$，亨利系数 $H'=870kPa\cdot m^3/kmol$。

(1) 应用 2mol/L 或 0.3mol/L 的 MEA 溶液脱除气体中的 H_2S，试求气相 H_2S 分压 $p_A=10kPa$ 时的传质速率，已知物理传质分系数 $k_G=10^{-5}\ kmol/(m^2\cdot s\cdot kPa)$，$k_L=2\times10^{-4}\ m/s$。

(2) 求增强因子。

解 首先计算临界浓度 $(c_{BL})_c$，因 $b=1$，$d=\dfrac{0.95\times10^{-9}}{1.48\times10^{-9}}=0.642$，由式(1-281)

$$(c_{BL})_c=\frac{bk_G}{dk_L}p_A\approx\frac{1\times10^{-5}\times10}{0.642\times2\times10^{-4}}kmol/m^3=0.779\ kmol/m^3$$

(1) 传质速率

① $c_{BL}=2mol/L$，$c_{BL}>(c_{BL})_c$，由式(1-279) 得

$N_A=k_Gp_A=1\times10^{-5}\times10kmol/(m^2\cdot s)=10^{-4}kmol/(m^2\cdot s)$

② $c_{BL}=0.3mol/L$，$c_{BL}<(c_{BL})_c$，由式(1-280) 得

$$N_A=\frac{p_{GA}+\dfrac{H'D_{BL}}{bD_{AL}}c_{BL}}{H'/k_L+1/k_G}=\frac{10+870\times0.642\times0.3}{870/2\times10^{-4}+1/10^{-5}}kmol/(m^2\cdot s)$$
$$=3.99\times10^{-5}kmol/(m^2\cdot s)$$

(2) 增强因子

由膜模型式(1-278) 先计算界面浓度 c_{Ai}，再由式(1-279) 计算增强因子

$$N_A=k_Lc_{Ai}(1+cd)$$

$$E=1+cd=1+d\,\frac{c_{BL}}{c_{Ai}}=\frac{N_A}{k_Lc_{Ai}}$$

$$c_{Ai}=\frac{N_A}{k_L}-dc_{BL}=\frac{3.99\times10^{-5}}{2\times10^{-4}}-0.642\times0.3\ \text{kmol/m}^3=6.9\times10^{-3}\text{kmol/m}^3$$

$$E=1+cd=1+0.642\times0.3/6.9\times10^{-3}=28.9$$

校核 $N_A=Ek_Lc_{Ai}=28.9\times2\times10^{-4}\times6.9\times10^{-3}\text{kmol/(m}^2\cdot\text{s)}=3.99\times10^{-5}\text{kmol/(m}^2\cdot\text{s)}$ 与上面计算结果相同。

1.6.4.3 化学吸收的传质模型与增强因子

(1) 传质模型

在研究化学吸收传质特性时，需要确定传质模型。如前所述的模型，借助于已建立起来的这些传质模型，利用它们各自的特性，通过实验判别出吸收所服从的模型，是确定传质模型的一种十分有效的途径。Levenspiel[111]总结了各类化学吸收的传质模型，如表 1-53 所示[113]。

表 1-53 各类化学吸收的传质模型

序号	类　别	界面浓度分布	吸收速率表达式
A	瞬间（主体浓度小于临界浓度）	气　液　界面	$N=\dfrac{p_G+\dfrac{H'D_B}{bD_A}c_{BL}}{\dfrac{H'}{k_L}+\dfrac{1}{k_G}}$
B	瞬间（主体浓度大于临界浓度）		$N=k_Gp_A$
C	快速		$N=\dfrac{p_G/H'}{\dfrac{1}{H'k_G}+\dfrac{1}{Ek_L}}$
D	快速的拟一级或 m 级		$N=\dfrac{p_G/H'}{\dfrac{1}{H'k_G}+\dfrac{1}{\sqrt{D_Ak_2c_{BL}}}}$
E	中速		没有解析解
F	中速		没有解析解

续表

序号	类　别	界面浓度分布	吸收速率表达式
G	慢的拟一级		$N=\dfrac{p_G/H'}{\dfrac{1}{H'k_G}-\dfrac{1}{k_L}+\dfrac{a}{H'\varphi k_2 c_{BL}}}$
H	非常慢的化学过程，反应在液相主体进行	气　液	$r_A=k_2 c_A^* c_{BL}\varphi$

表 1-54 列出了各类化学吸收中各因素对吸收速率的影响[113]。

表 1-54　各类化学吸收中各因素对吸收速率的影响

变　量	符　号	化学吸收类型							
		A	B	C	D	E	F	G	H
液相主体中反应剂 B 的浓度	c_{BL}	＋	－	＋	＋	?	?	＋	＋
气相主体中组分 A 的分压	p_G	＋	＋	＋	＋	?	?	＋	＋
界面面积	a	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	－
液体滞液量	φ	－	－	－	－	＋	＋	＋	＋
液侧传质系数	k_s	＋	－	＋	－	?	?	＋	－
气侧传质系数	k_G	＋	＋	＋	＋	?	?	＋	－
二级化学反应的速率常数	k_1	－	－	＋	＋	?	?	＋	＋

注：“＋”表示变量对速率有影响；“－”表示影响可略；“?”因无速率方程式故影响不明。

（2）增强因子

① 二级不可逆反应。二级不可逆反应的增强因子为

$$E=\sqrt{M\frac{E_\infty-E}{E_\infty-1}}\Bigg/\tanh\sqrt{M\frac{E_\infty-E}{E_\infty-1}} \tag{1-284}$$

式中，E_∞ 为瞬间不可逆反应的增强因子，$E_\infty=1+D_{BL}c_{BL}/(bD_{AL}c_{Ai})=1+cd$；$M=D_{AL}k_2c_{BL}/k_L^2$。

式(1-284) 为 E 的隐函数表达式，以 E_∞ 为参数，作 E-$\sqrt{M}$ 图，如图 1-63 所示。

由图中可得到两个极端情况：

a. 如果液膜中 B 的扩散量远大于反应的消耗，则液膜中 B 的浓度可认为是恒定值，反应可视为拟一级反应。而 $E_\infty>2\sqrt{M}$ 为二级反应可作为拟一级反应的处理判别式，如这一条件成立，$E=\sqrt{M}$，如图 1-63 中的对角线。

b. 如果化学反应速率常数 k_2 及吸收液活性组分浓度 c_{BL} 都很大，或传质分系数 k_L 很小情况时，使 $\sqrt{M}>10E_\infty$，此时二级反应可视为瞬间反应，二级反应的增强因子 E 与瞬间反应的增强因子 E_∞ 相等，即 $E=E_\infty=1+cd$。见图 1-63，$\sqrt{M}>10E_\infty$ 时，曲线呈水平状。

② 化学吸收各模型增强因子比较。Trambouz[110] 列表比较了三种模型的增强因子，如表 1-55 所示。

表中中速反应（$\sqrt{M}<5$）三种模型的表达式不同，但数值是接近的。例如 $\sqrt{M}=1$ 时，增强因子 E 分别为：

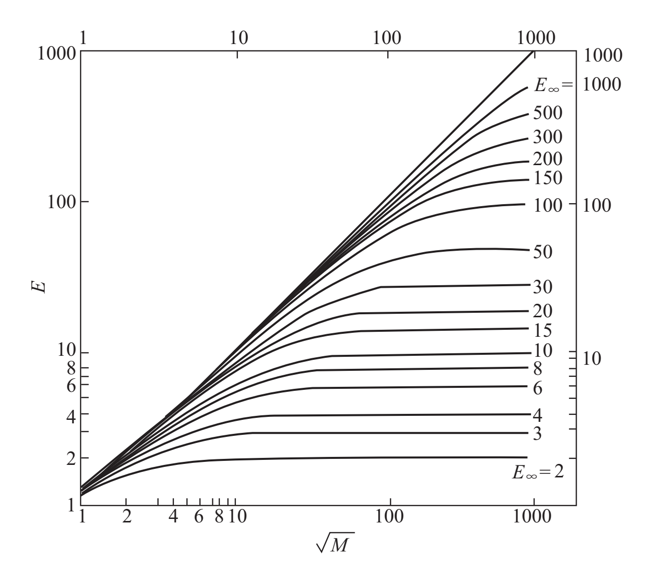


图 1-63　二级反应的增强因子

表 1-55　化学吸收各模型增强因子的表达式

项　目	反应级数：一级反应			反应级数：二级反应
反应快慢等级与 $\sqrt{M}$ 范围 / 模　型	慢反应 $\sqrt{M}<0.3$	中速反应　$0.3\leqslant\sqrt{M}<5$	快反应 $\sqrt{M}\geqslant 5$	瞬间反应
双膜模型	$E=1$	$E=\sqrt{M}/\tanh\sqrt{M}$	$E=\sqrt{M}$	$E=1+cd=E_{\infty}$
渗透模型	$E=1$	$E=\sqrt{M}\left[1+\frac{\pi}{8M}\text{erf}2\sqrt{\frac{M}{\pi}}+\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{4M}{\pi}\right)\right]$	$E=\sqrt{M}$	$E=E_{\infty}=\sqrt{\frac{D_{AL}}{D_{BL}}}(1+cd)$
表面更新模型	$E=1$	$E=\sqrt{1+M}$	$E=\sqrt{M}$	

a. 双膜模型 $E=1.31$；b. 渗透模型 $E=1.38$；c. 表面更新模型 $E=1.41$。

对二级瞬间反应，由于 D_{AL} 与 D_{BL} 接近，所以不同模型表达式计算结果也是接近的。

1.6.5　化学吸收过程模拟与解

国外新工艺开发（如净化工艺）已采用实验室试验与计算机仿真计算相结合的方法。把工艺计算所需要的基础数据通过模拟验证，进行数学回归建立计算机数据库，再用工艺流程模拟系统计算研究，并由此选出最佳方案、工艺条件及设备主要参数。

利用工艺流程模拟系统进行过程开发的大致步骤如下[114]：

(1) 确定所要模拟的流程和目标；

(2) 按系统要求输入初始工况条件，物料流股；

(3) 将过程流程化为相应的单元模块，再选用合适的模型；

(4) 提出设计规定，输出流股数据和操作模块数据；

(5) 设置灵敏度分析和工况研究；

（6）把上述物理模型与经济模型结合，对不同设计方案中工艺流程的投资、运转费用、利润的影响进行评比，选择最佳设计方案。

现以合成氨脱 CO_2 装置为例来加以说明，其工艺流程如图 1-64 所示。

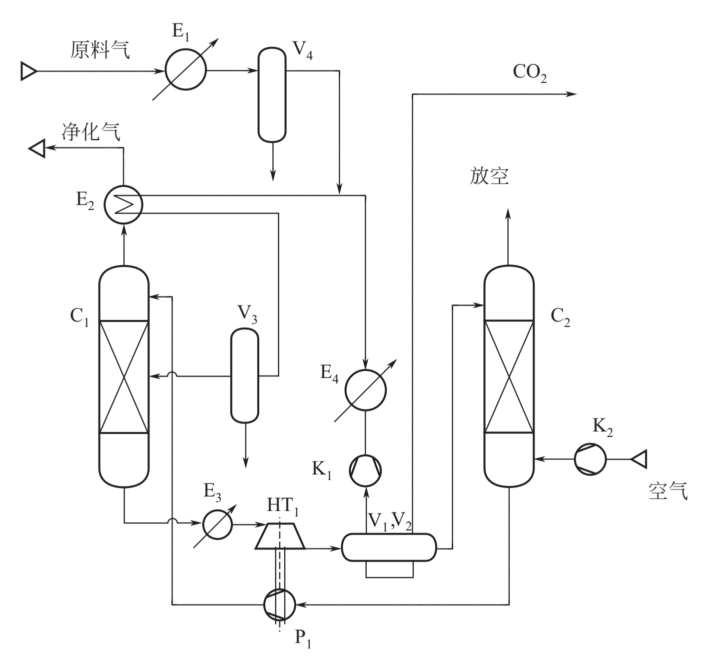


图 1-64　脱 CO_2 工艺流程

C_1—吸收塔；C_2—解吸塔；P_1—溶液泵；HT_1—水力透平；E_1，E_2，E_3，E_4—换热器；K_1—压缩机；K_2—鼓风机；V_1，V_2—二级串联闪蒸槽；V_3，V_4—气水分离器

① 将图 1-64 改为模拟流程图 1-65。模拟流程图中方块内编号为流程模块的命名编号，连线上的编号为物流流股命名编号。

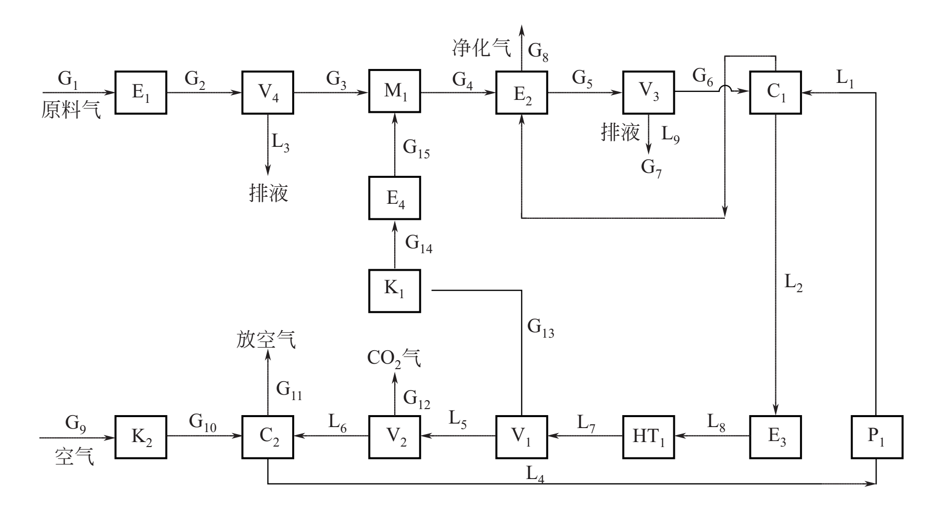


图 1-65　模拟流程图

② 模拟计算，将工厂操作数据及计算结果列入表 1-56。

由表可见：①设计值与模拟值接近；②操作值为设计值的 125%；③将模拟数值增加 25%，其值与操作值接近。由此说明，流程模拟可以用于设计及指导工业生产及技术改造。

表 1-56　工厂设计、操作及模拟计算值

气体成分/%		H_2	Ar	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	∑干	干气流量/(kmol/h)	水气量/(kmol/h)	总湿量/(kmol/h)
原料气 G_1	设计值	61.30	0.25		20.03	0.23	0.30	17.89	100	6471.32	2673.29	9144.6
	操作值	61.42	0.26		19.87	0.30	0.22	17.93	100	8120	3500	11620
	模拟计算	61.31			20.28	0.22	0.30	17.96	100	6465.0	2671	9136
净化气 G_2	设计值	74.58	0.31		24.36	0.27	0.38	0.1	100	5319	—	5319
	操作值	74.50	0.24		24.20	0.36	0.26	0.39	100	6688	—	6688
	模拟计算	74.60			24.67	0.27	0.36	0.10	100	5307.6	0.4	5308
闪蒸气 G_{12}	设计值	27.51	0.15		11.43	0.42	0.27	60.22	100	117.99	0.05	118.04
	操作值	29.65	0.24		12.99	0.60	0.18	56.34	100	166.3	—	166.3
	模拟值	27.22	—		11.71	0.40	0.27	60.40	100	125.4	0.06	125.46
空气 G_9	设计值		0.93	20.94	28.04				100	1061.0	14.3	1075.3
	操作值		0.93	20.94	70.04				100	1218	0.6	1218.6
	模拟值			20.94	79.06				100	1074.4		1074.4
放空气 G_{11}	设计值									1423.52		1423.52
	操作值	0.26	0.71	14.28	53.1			31.71	100	1786	4.7	1790.7
	模拟值	0.21		15.52	59.01			25.26	100	1437.9	3.0	1440.9
CO_2 气 G_{12}	设计值							100	100	807.3		
	操作值	0.90			0.60			98.5	100	863.2		863.2
	模拟值	0.46			0.21	0.05		99.2	100	793.8	1.44	795.24

国内已在鲁南化肥厂新净化工艺设计中采用了计算机模拟优化设计。通常进行模拟放大时，也需要进行中间试验，以综合检验模型的可靠性[115]。

1.6.6　化学吸收设备的选型与计算

1.6.6.1　化学吸收设备的选型

气液反应器的主要类型有喷洒塔、填料塔、板式塔、鼓泡塔和鼓泡搅拌槽等。具体选择时，应结合气液反应的特点，反应快慢等级，速率控制步骤等来考虑。相界面积的大小，液含率的高低是气液反应器的主要指标。某些气液反应器的典型数据列于表 1-57，由此可以看出各类气液反应器的一些特性及其差异。

表 1-57　设备传质参数数据[110]

设备类型	液含率①/%	气含率②/%	k_G/10^2(m/s)	k_L/10^4(m/s)	界面积/(m^2/m^3)
鼓泡塔	＞70	2～30	1～5	1～5	100～500
鼓泡搅拌槽	＞70	2～30	1～5	1～6	200～2000
板式塔	60～80	20～40	1～5	1～5	200～500
	10～20②	80～90②			25～100
填料塔	5～15	50～80	1～5	0.5～3	50～200
喷洒塔	＜30	＞70	1～5	1～5	25～200

① 与气液两相体积之比值。

② 与塔内总体积之比值。

在快反应或瞬间反应时，化学反应在液膜内完成，过程属扩散控制，反应器的相界面积越大越有利，液含量的高低则是次要的，这时相界面积的大小，是选择设备首先需要考虑的因素。

在慢反应与中速反应时，液膜内与液相主体内均有反应，化学反应与扩散阻力均不能忽略，相界面积与液含率都是重要的，这时可选用鼓泡搅拌槽、板式塔等。

在极慢反应时，化学反应在整个液相中进行，过程为化学反应控制，设备选择的关键因素是液含量，相界面积的大小则是次要的，因此鼓泡塔与搅拌槽比较适用。

化学吸收过程，由于所选吸收剂大多数是反应很快的体系，因此化学吸收设备主要采用填料塔，板式塔与鼓泡塔也有应用。例如气膜控制的化学吸收选用填料塔，液膜控制的化学吸收可选用板式塔，也可选用填料塔，对瞬间反应可选用鼓泡塔。

1.6.6.2 填料吸收反应器

在填料塔中进行化学吸收是工业上常采用的方法之一，如催化热碱吸收 CO_2、水吸收 NO_x 形成硝酸、水吸收 SO_2 生成硫酸等。由于填料具有压降小，可采用耐腐蚀材质、不易造成溶液起泡等优点，因此特别适用于常压、腐蚀系统及反应溶剂易起泡的场合。

(1) 关联式与数据

化学吸收传统上使用比较多的方法是依靠适合特定体系与操作条件的关联式或经验数据，将化学吸收当做物理吸收来计算。化学吸收较多为气膜控制，有时虽不是气膜控制，但吸收常以气相中的溶质分压或摩尔分数变化表示，所以常需 K_Ga 数据。

关联式与数据的来源，主要由文献资料获得。此外，国外填料或塔板的制造厂商所提供的产品目录或说明书中也往往列出一些物理与化学吸收系数的典型数据，如表 1-58 所示。

表 1-58 各种反应系统的 $K_y a y_{Bm}$ 数据[1]

气相溶质	液相反应物	$K_y a y_{Bm}$ /[kmol/(m²·h)]	特定条件	气相溶质	液相反应物	$K_y a y_{Bm}$ /[kmol/(m²·h)]	特定条件
HCl	H_2O	353	气膜控制	HCHO	H_2O	114	物理吸收
NH_3	H_2O	337	气膜控制	HBr	H_2O	98	
Cl_2	NaOH	272	8%质量溶液	H_2S	NaOH	96	4%质量溶液
SO_2	Na_2CO_3	224	11%质量溶液	SO_2	H_2O	59	
HF	H_2O	152		CO_2	NaOH	38	4%质量溶液
Br_2	NaOH	131	5%质量溶液	Cl_2	H_2O	8	液膜控制
HCN	H_2O	114					

注：表中的 y_{Bm} 即 $(1-y)_m$，对 K_y 来说，指 $(1-y)_{om}$。

(2) 最小吸收剂量

在等温吸收塔内用吸收剂除去酸性气体的情况下，对逆流吸收过程填料塔塔顶与任一横截面间的物料衡算得到

$$G'_m\left[\frac{y}{1-y}-\frac{y_2}{1-y_2}\right]=L(c-c_2) \tag{1-285}$$

式中 G'_m——惰性气体的摩尔流率，kmol/(m²·h)；

y——酸性气体的摩尔分数；

L——液体的体积流率，m³/(m²·h)；

c——液相中溶质的浓度，kmol/m³。

式(1-285) 表示操作线为一条下凹的曲线，操作线的斜率

$$\frac{dy}{dc}=\frac{L(1-y)^2}{G} \tag{1-286}$$

由此说明，操作线的斜率随 y 的增加而减小。

设 $f(c,T)$ 为平衡函数，即

$$p=f(c,T) \tag{1-287}$$

对化学吸收，在 y-c 图上，平衡线为

$$y=\frac{p_i}{p}=\frac{f(c,T)}{p} \tag{1-288}$$

式中，p 为总压，对等温化学吸收过程，平衡曲线向上凹。所以，最小吸收剂用量 L_m 对应于吸收塔底部与平衡线相切的情况，可由物料衡算式和平衡线进行计算。

L_m 的计算必须考虑吸收塔中实际的温度场，对释放吸收热量的速率和向气相传热、溶剂气化的速率进行分析。因此计算不仅要依据热力学数据，还要有整个体系气体吸收过程的模型。

以下以氨被水吸收情况为例说明处理方法，这种方法是基于传质和传热的阻力完全在于气相这一假定，这种假定仅在某些特殊的化学吸收情况下大体上是正确的。

考虑一微分填料层高度 dZ，在该微分单元里发生氨的吸收、水的汽化和传热三种传递现象，其相对应的传递单元数如下

$$dZ=\frac{G_M}{K_G a p}dN=\frac{G_M}{K'_G a p}dN'=\frac{c_p G_M}{Ka}dN_H \tag{1-289}$$

式中 N, N', N_H——分别为氨吸收、水气化及传热的单元数；

a——表面积，m^2/m^3；

G_M——气体的摩尔流率，$kmol/(m^2 \cdot h)$；

K_G，K'_G——分别为氨和水的传质系数，$kmol/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$；

K——传热系数，$kJ/(m^2 \cdot h)$；

c_p——气相热容，$kJ/(kmol \cdot K)$。

根据式(1-288) 的定义，传质方程式取特别简单的形式，将这些式子与氨和水的物料衡算，热量衡算联立时，得

$$-dy=(y-y_e)dN \tag{1-290}$$

$$-dy'=(y'-y'_e)dN' \tag{1-291}$$

$$-dT_G=(T_G-T_L)dN_H \tag{1-292}$$

式中，T_G 和 T_L 为气相和液相的局部温度；y 和 y' 分别为氨和水的气相摩尔分数。式(1-290)～式(1-292) 是在稀气体情况下获得的。

从式(1-289) 看出，三个传递单元数是彼此独立的，应用经典的传质理论，估计传质系数，并取合适的比值

$$\frac{dN'}{dN}=\alpha \tag{1-293}$$

$$\frac{dN_H}{dN}=\alpha_H \tag{1-294}$$

式中，α 和 α_H 接近于常数，实际上接近 1。因此，式(1-290)～式(1-292) 变为

$$-dN=\frac{dy}{y-y_e}=\frac{1}{\alpha}-\frac{dy'}{y-y'_e}=\frac{1}{\alpha_H}\frac{dT_G}{T_G-T_L} \tag{1-295}$$

由物料衡算和热量衡算，液体温度和液体浓度 c 与 y、y'和 T_G 关联为

$$L\mathrm{d}c = G\mathrm{d}y \tag{1-296}$$

$$\rho_L L c_{pL} \mathrm{d}T_L = (c_{pG}\mathrm{d}T_G + Q\mathrm{d}y + Q'\mathrm{d}y')G \tag{1-297}$$

式中，ρ_L 是液相的密度；c_{pL} 是液相的热容，kJ/(kg·K)；Q，Q'是氨和水的溶解热，kJ/kmol。式(1-295)～式(1-297) 能够对不同的 L/G 值从塔的一端（如塔顶）开始积分，计算对应于 $N\to\infty$（即无限高的塔）的 L_m 值。计算亦可得到对于任一给定的 L/G 值下所需要的传质单元数、温度和浓度分布，因此 L_m 的计算是与塔高相联系的。

氨和水体系的计算结果如图 1-66～图 1-68 所示[107]。

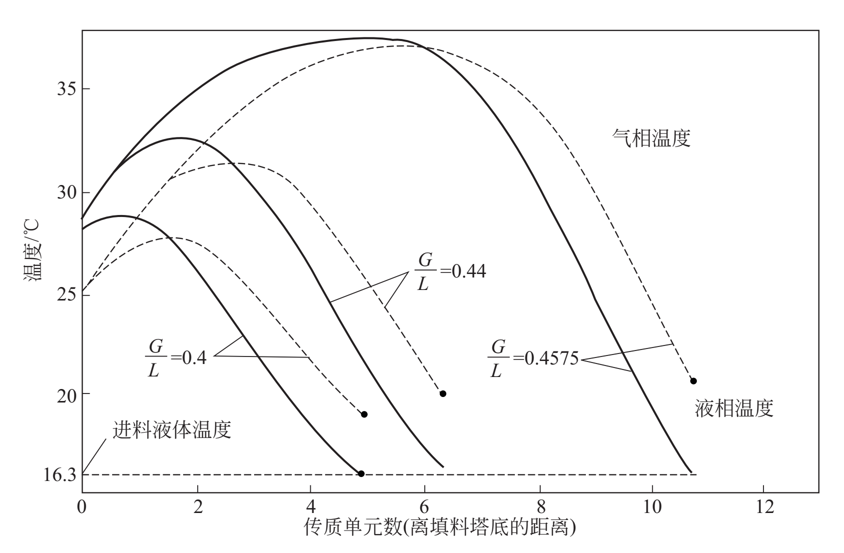


图 1-66　用水绝热吸收时计算的温度分布

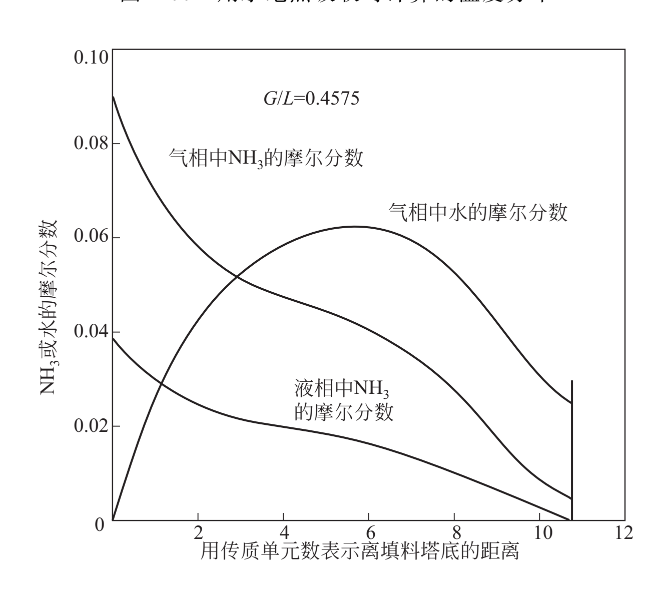


图 1-67　在氨绝热吸收时计算的组成分布

进口水温度为 16.3℃，在最大液体速率下，温升约 12℃，最高温度发生在吸收塔的底部附近（图 1-66)。如果水的流率减小，温度将急剧上升，温度的峰值向塔上部移动。相应计算的组成分布示于图 1-67。图 1-68 给出了操作线和平衡线。如果 G/L 增大，操作线斜率稍微减

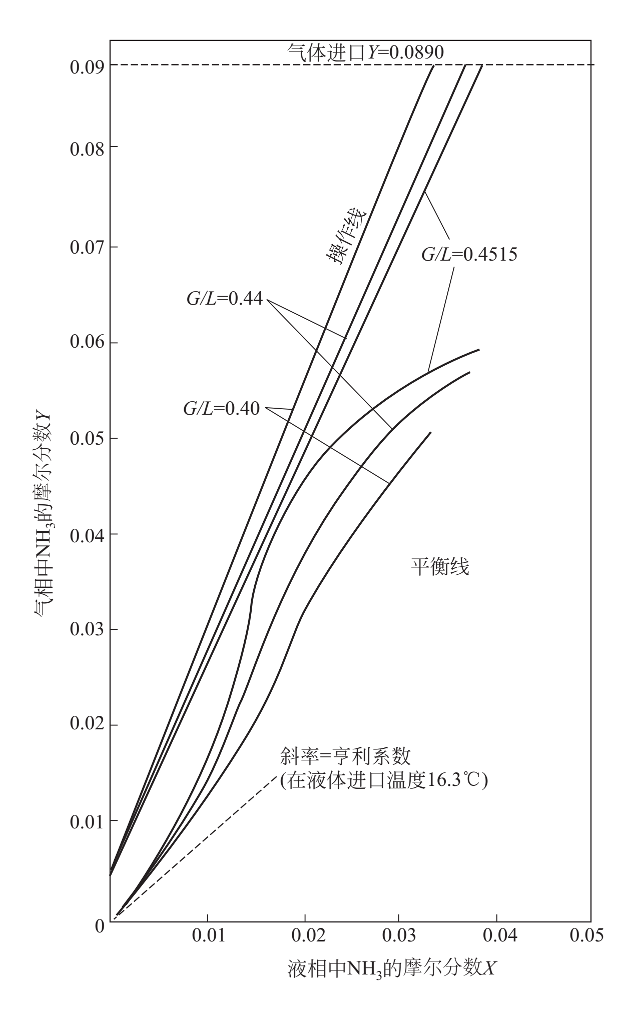


图 1-68 在氨绝热吸收时的操作线与平衡线

小。由于温度上升，平衡线向操作线方向移动，在 $G/L=0.4515$ 处，操作线与平衡线几乎相切。显然，以假定在吸收塔塔底达平衡为基准所得的最小吸收剂量将导致液体流率太低。式(1-297) 可用于计算大于最小值的安全液体流率，这比根据液体可能达到的最大温度来估算 L_m 来得更好，但显然它仍将导致 L_m 值过高。

(3) 填料塔设计

① 塔径。填料塔直径是由塔内气、液流率来确定的，并根据所处理的物系选用合适的填料。

设计中，对于胺和碳酸钾等水溶液由于易发泡，故操作速率通常取泛点气速的 50%～70%。

② 塔高[116]。与物理吸收相似，填料塔高度 Z 可由下式积分得到

$$-G_m \mathrm{d}\left(\frac{y}{1-y}\right)=K_G a p(y-y_e)\mathrm{d}Z \tag{1-298}$$

$$Z=G'_M\int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{pK_G a(1-y)^2(y-y_e)} \tag{1-299}$$

式中，G'_M 为惰性气体摩尔流率，kmol/(m²·h)；y_1，y_2 分别为进、出吸收塔气体中被吸收组分的摩尔分数。

在化学吸收的情况下，总传质系数除与气膜传质和液膜传质系数有关外，还与化学吸收增强因子 E 有关，即

$$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{H}{Ek_L} \tag{1-300}$$

在物理吸收时，K_Ga 一般可视为常量（仅在高浓度气体吸收时除外）移到积分号外，但在化学吸收时，由于增强因子 E 常随塔的高度而改变，一般不能按常量处理，因而计算较复杂。对复杂系统，由于缺乏数据，还不能做完善计算，如下为几种简化的情况。

a. 填料吸收反应器属气膜控制。当反应为瞬间反应，液相中活性组分 B 的浓度大于临界值，即 $c_{BL}>(c_{BL})_c$ 时；或快速反应，E 值很大，亨利系数 H' 值很小，而使 $1/k_G \gg H'/(Ek_L)$ 时，则填料塔全塔处于气膜控制，$K_G=k_G$，此时设计计算方法与物理吸收相近。例如，当气体中被吸收组分浓度较低时，式(1-298) 可简化为

$$Z=\frac{G_m}{pk_Ga}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_e} \tag{1-301}$$

如果液流主体中 $y_e=0$，即可认为是不可逆吸收，得

$$Z=\frac{G_m}{pk_Ga}\ln\frac{y_1}{y_2} \tag{1-302}$$

$$Z=\frac{G_m}{pk_Ga}\ln\frac{p_1}{p_2} \tag{1-303}$$

式中，p_1、p_2 为进塔气体中被吸收组分的分压，kPa，MPa。

氢氧化钾吸收 CO_2，多数碱液的脱硫过程等均会出现气膜控制的情况。

b. 快速拟一级不可逆反应。快速拟一级不可逆反应时，增强因子 $E=\sqrt{M}$。如果吸收剂循环量较大，液相主体 c_{BL} 的变化较小，则增强因子可视为常量。

通常，由于填料塔内液流主体的活性组分浓度 c_{BL} 沿塔高而变化，因而 E 不能认为是常量。考虑到 c_{BL} 在塔内的变化，在等温逆流操作时的填料塔高为

$$Z=\frac{G_m}{k_Gap}\ln\frac{y_1}{y_2}+\frac{H'G_m}{\beta k_Lap}\cdot\frac{1}{e}\ln\frac{(e+1)(e-f)}{(e-1)(e+f)} \tag{1-304}$$

其中

$$e=\sqrt{1+A(y_2/y_1)}$$

$$f=\sqrt{1+A(y_2/y_1)-A}=\sqrt{c_{B1}/c_{B2}}$$

$$A=\frac{bG_my_1}{L_mc_{B2}}$$

式中，c_{B1}、c_{B2} 分别为出塔和进塔吸收剂中活性组分 B 的浓度，$kmol/m^3$；b 为与 1mol、A 反应的 B 的计量系数。

当过程为气膜控制时，式(1-304) 第二项可忽略，塔高的计算式与式(1-298) 相同。

(4) 不可逆瞬间反应吸收

对不可逆反应，当 $c_{BL}>(c_{BL})_c$ 时，过程为气膜控制，填料塔塔高由式(1-302) 或式(1-303) 计算。

当 $c_{BL}<(c_{BL})_c$ 时，此时为气膜和液膜控制，塔高可由下式计算

$$Z=\frac{G_m}{K_Gap}\frac{\ln\left[\left(1-\frac{EG_m}{L_m}\right)\left(\frac{p_{G1}+Fc_{B2}}{p_{G2}+Fc_{B2}}\right)+\frac{EG_m}{L_m}\right]}{1-\frac{EG_m}{L_m}} \tag{1-305}$$

其中
$$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{H'}{Ek_L}$$

$$E=\frac{H'}{p}\left(\frac{D_{BL}}{D_{AL}}\right)\quad F=\frac{H}{b}\left(\frac{D_{BL}}{D_{AL}}\right)$$

以上所述为几种简单系统的处理方法。实际上，有些化学吸收过程是比较复杂的，尤其是化学吸收由于热效应较大，过程为非等温时，塔内反应速率和增强因子均发生变化。因此，对复杂过程处理时，根据具体的物系，作相应的假定，并通过实验数据进行验证，以近似方法计算出所需吸收塔高度。

【例 1-17】 在填料塔中，用吸收剂与某一尾气逆流接触，将尾气中的有害组分从 0.1%的含量降低到 0.02%。

已知该填料吸收塔 $k_Ga=0.32\text{kmol/(h}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kPa)}$；$k_La=0.1\text{h}^{-1}$；$H'=12.5\text{kPa}\cdot\text{m}^3\text{/kmol}$；气体的摩尔流率 $G\approx G_m=100\text{kmol/(h}\cdot\text{m}^2)$；液体的摩尔流率 $L\approx L_m=700\text{kmol/(h}\cdot\text{m}^2)$；总压 $p=100\text{kPa}$，液体总摩尔浓度 $c_T=56\text{kmol/m}^3$。

试计算下列情况下，填料塔的高度：(1) 用纯水吸收；(2) 用含有活性组分 B 的水溶液吸收，$c_B=0.8\text{kmol/m}^3$，反应为瞬间不可逆反应，$A(g)+B(L)\longrightarrow Q(L)$；(3) 活性组分 B 的浓度 $c_B=0.032\text{kmol/m}^3$；(4) 活性组分 B 的浓度 $c_B=0.128\text{kmol/m}^3$。

p_{A2}=0.02kPa
c_{A2}=0
c_{B2}=0
p_{A1}=0.1kPa
c_{A1}
c_{B1}=0

图 1-69(a)

解 (1) 如图 1-69(a) 所示，因被吸收组分的浓度低，因此 $G_m=G$，$L_m\approx L$，由全塔物料衡算 $G_m(Y_1-Y_2)=L_m(X_1-X_2)$

因浓度低，可由 $y_1\approx Y_1$，$y_2\approx Y_2$

$$p_{A1}=py_1=100\times0.001\text{kPa}=0.1\text{kPa}$$
$$p_{A2}=py_2=100\times0.0002\text{kPa}=0.02\text{kPa}$$
$$G_m\left(\frac{p_{A1}-p_{A2}}{p}\right)=L\left(\frac{c_{A1}-c_{A2}}{c_T}\right)$$
$$c_{A2}=0$$
$$c_{A1}=\frac{G_m}{L_m}c_T\left(\frac{p_{A1}-p_{A2}}{p}\right)=\frac{100}{700}\times56\times\left(\frac{0.1-0.02}{100}\right)\text{kmol/m}^3=6.4\times10^{-3}\text{kmol/m}^3$$
$$\frac{1}{K_Ga}=\frac{1}{k_Ga}+\frac{H'}{k_La}=\frac{1}{0.32}+\frac{12.5}{0.1}=128.15$$
$$K_Ga=7.8\times10^{-3}\text{kmol/(h}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kPa)}$$
$$H_{OG}=\frac{G_m}{K_Gap}=\frac{100}{7.8\times10^{-3}\times100}\text{m}=128.21\text{m}$$
$$N_{OG}=\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y_e}=\int_{p_2}^{p_1}\frac{dp}{p-p_e}=\frac{p_{A1}-p_{A2}}{\Delta p_{Am}}$$
$$\Delta p_{A1}=p_{A1}-p_{A1,e}=0.1-12.5\times6.4\times10^{-3}\text{kPa}=0.02\text{kPa}$$
$$\Delta p_{A2}=p_{A2}-p_{A2,e}=0.02\text{kPa}$$
$$\Delta p_{Am}=(\Delta p_{A1}+\Delta p_{A2})/2=0.02\text{kPa}$$
$$N_{OG}=\frac{0.1-0.02}{0.02}=4$$
$$Z=H_{OG}N_{OG}=128.21\times4\text{m}=513\text{m}$$

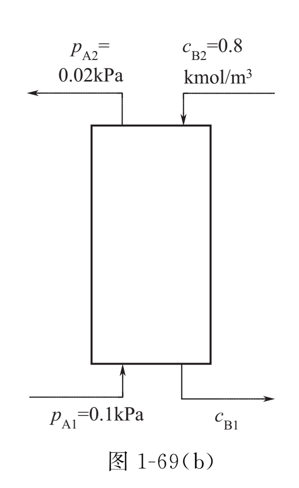


图 1-69(b)

显然，用纯水来吸收，需这样高的塔在工业生产中是行不通的。

（2）用高浓度的活性组分 B 来吸收。

$$A(g)+B(L)\longrightarrow Q(L)$$

如图 1-69(b) 所示，由物料衡算得离开吸收塔活性组分的浓度 c_{B1}

$$G_m\left(\frac{p_{A1}-p_{A2}}{p}\right)=L_m\left(\frac{c_{B2}-c_{B1}}{c_T}\right)$$

$$c_{B1}=c_{B2}-\frac{G_m c_T}{L_m}\left(\frac{p_{A1}-p_{A2}}{p}\right)$$

$$=0.8-\frac{100}{700}\times\frac{56}{100}\ (0.1-0.02)\ \mathrm{kmol/m^3}$$

$$=0.7936\ \mathrm{kmol/m^3}$$

假定 $D_{AL}=D_{BL}$，则塔底

$$(c_{BL})_{c,1}=\frac{b}{d}\frac{k_G}{k_L}p_{A1}=\frac{0.32}{0.1}\times0.1\mathrm{kmol/m^3}=0.32\mathrm{kmol/m^3}$$

塔顶

$$(c_{BL})_{c,2}=\frac{b}{d}\frac{k_G}{k_L}p_{A2}=\frac{0.32}{0.1}\times0.02\mathrm{kmol/m^3}=0.064\mathrm{kmol/m^3}$$

由此可知，全塔 $c_{BL}>(c_{BL})_c$，因此过程为气膜控制，填料塔高度可由式(1-303) 计算

$$Z=\frac{G_m}{k_G a p}\ln\frac{p_{A1}}{p_{A2}}=\frac{100}{100\times0.32}\ln\frac{0.1}{0.02}\mathrm{m}=5\mathrm{m}$$

（3）应用低浓度活性组分 B 吸收，$c_{B2}=0.032\mathrm{kmol/m^3}$，由物料衡算，得离开塔的活性组分 B 的浓度 c_{B1}

$$c_{B1}=c_{B2}-\frac{G_m}{L_m}c_T\left(\frac{p_{A1}-p_{A2}}{p}\right)=0.032-\frac{100}{700}\times\frac{56}{100}(0.1-0.02)\mathrm{kmol/m^3}=0.0256\ \mathrm{kmol/m^3}$$

由（2）得塔底（c_{BL}）$_{c,1}$ = 0.32kmol/m³，塔顶（c_{BL}）$_{c,2}$ = 0.064kmol/m³，因此全塔 $c_{BL}<(c_{BL})_c$，吸收过程由气膜和液膜共同控制，由式(1-305) 得

$$Z=\frac{100}{7.8\times10^{-3}\times100}\times\frac{\ln\left[\left(1-\frac{12.5\times100}{100\times700}\right)\left(\frac{0.1+12.5\times0.032}{0.02+12.5\times0.032}\right)+\frac{12.5\times100}{100\times700}\right]}{1-\frac{12.5\times100}{100\times700}}\mathrm{m}$$

$$=22.4\mathrm{m}$$

（4）应用中等浓度活性组分 B 吸收，$c_{B2}=0.128\mathrm{kmol/m^3}$，参考图 1-69(c)，在塔底（$c_{BL}$）$_{c,1}$ = 0.32kmol/m³，因此 $c_{BL}<(c_{BL})_c$，设塔中某一截面（c_{BL}）$_c$=0.128kmol/m³

$$p_A=\frac{(c_{BL})_c}{k_G/k_L}=\frac{0.128\times0.1}{0.32}\mathrm{kPa}=0.04\mathrm{kPa}$$

因此，全塔分为两部分，0.04kPa$<p_A<$0.1kPa，$c_{BL}<(c_{BL})_c$，过程为双膜控制；0.02kPa$<p_A<$0.04kPa，$c_{BL}\geqslant(c_{BL})_c$，过程为气膜控制。

在气膜和液膜共同控制时，由式(1-305) 计算吸收塔下段高度

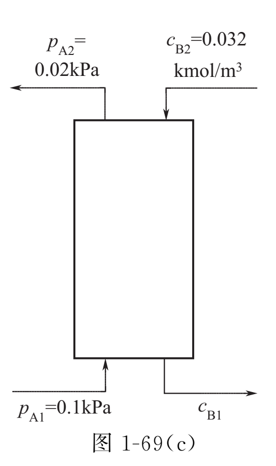


图 1-69(c)

$$Z_1=\frac{100}{7.8\times10^{-3}\times100}\times\frac{\ln\left[\left(1-\frac{12.5\times100}{100\times700}\right)\left(\frac{0.1+12.5\times0.128}{0.04+12.5\times0.128}\right)+\frac{12.5}{100}\times\frac{100}{700}\right]}{1-\frac{12.5\times100}{100\times700}}\text{m}$$

$$=4.61\text{m}$$

在气膜控制时，计算吸收塔的上段高度

$$H_{OG}=\frac{100}{100\times0.32}\text{m}=3.125\text{m}$$

$$N_{OG}=\ln\frac{p_1}{p_2}=\ln\frac{0.04}{0.02}=0.693$$

$$Z_2=3.125\times0.693\text{m}=2.17\text{m}$$

总高度 $Z=Z_1+Z_2=(4.61+2.17)\text{m}=6.78\text{m}$

由本例计算说明，化学反应对吸收速率影响很大，同时，通过计算可以确定合适的溶液浓度和填料层高度。

【例 1-18】 在填料吸收塔中应用浓度为 0.4kmol/m^3 的 NaOH 溶液吸收混合气体中 CO_2。温度为 20℃，压力为 100kPa，混合气体量为 50kmol/h。已知填料塔塔径为 0.9m，充填 25mm×25mm×2.5mm 瓷质环形填料，填料比表面积 $a=190\text{m}^2/\text{m}^3$。进吸收塔气体含 CO_2 5%（体积），离开吸收塔时 CO_2 含量降至 0.5%（体积），溶液主体上平衡分压 $p_e=0$。此外，$D_{AL}=D_{BL}=6.4\times10^{-6}\text{m}^2/\text{h}$，$k_G=1.5\times10^{-3}\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$；$k_G=1.2\text{m/h}$；$H'=3.5\times10^3\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}$，试计算填料层高度。

解 对 CO_2-NaOH 系统，$p_{CO_2}<100\text{kPa}$ 时，可认为是拟一级不可逆反应。假定 CO_2 与 NaOH 间的二级反应速率常数 $k_2=5\times10^3\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$，则拟一级反应速率常数 k_1 为

$$k_1=k_2c_{BL}=5\times10^3\times0.4=2000\text{s}^{-1}=7.2\times10^6\text{h}^{-1}$$

计算 $\sqrt{M}$ 值，根据

$$\sqrt{M}=\frac{\sqrt{D_Ak_1}}{k_L}=\frac{\sqrt{6.4\times10^{-6}\times7.2\times10^6}}{1.2}=5.66$$

由于 $\sqrt{M}\gg1$，所以

$$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_G}+\frac{H'}{Ek_L}=\frac{1}{1.5\times10^{-3}}+\frac{3.5\times10^3}{5.66\times1.2}=1182$$

$$K_G=8.46\times10^{-4}\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$$

由于各种浓度的 NaOH 溶液表面上 CO_2 的平衡分压都为 0，所以可应用对数平均推动力方法计算塔内推动力，

$$G_m=50\times(1-0.05)\text{kmol/h}=4.75\text{kmol/h}$$

$$G_A=47.5\times\left(\frac{0.05}{1-0.05}-\frac{0.005}{1-0.005}\right)\text{kmol/h}=2.2613\text{kmol/h}$$

$$p_1=py_1=100\times5\%\text{kPa}=5\text{kPa}$$

$$p_2=py_2=100\times0.5\%\text{kPa}=0.5\text{kPa}$$

$$\Delta p_m=\frac{5-0.5}{\ln\frac{5}{0.5}}\text{kPa}=1.954\text{kPa}$$

所以填料层高度为

$$Z=\frac{G_A}{K_G a F \Delta p_m}=\frac{2.2613}{8.46\times10^{-4}\times190\times0.785\times0.9^2\times1.954}\text{m}=11.3\text{m}$$

【例 1-19】 在操作压力 1.8MPa，填料塔塔径 1m，充填环形填料的塔中，将含有 CO_2 量 0.5%（体积）的 CO 气体混合物 12000kg/h，用含有 NaOH20%的水溶液 10800kg/h 吸收，离塔气体中 CO_2 含量降为 20μL/L。

已知：k_G = 38kmol/(h · m² · MPa)；k_L = 0.28m/h；H' = 3.6m³ · MPa/kmol；$D_{CO_2,L}=4.3\times10^{-6}$ m²/h；$D_{NaOH,L}=1.08\times10^{-5}$ m²/h；$k_2=2.81\times10^7$ m³/(kmol · h)；ρ = 1200kg/m³；填料比表面积 300m²/m³。试计算填料层高度。

解 用 NaOH 吸收 CO_2，可用作精细脱碳过程，化学反应

$$CO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

反应可视为拟一级不可逆反应处理。

气体的平均分子量

$$M_m=(28\times0.995+44\times0.005)\text{kg/mol}=28.08\text{kg/mol}$$

$$G_m=\frac{12000}{28.08}=427.35\text{kmol/h}=544.4\text{kmol/(h}\cdot\text{m}^2)$$

$$L=10800/1220=8.85\text{m}^3/\text{h}=11.28\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$$

溶液中 NaOH 浓度

$$10800\times0.2=2160\text{kg/h}=54\text{kmol/h}$$

$$c_{BL,2}=54/8.85=6.1\text{kmol/h}$$

由物料衡算

$$G_m(y_1-y_2)=L(c_{BL,2}-c_{BL,1})$$

$$544.4\times(0.005-20\times10^{-6})=11.28\times(6.1-c_{BL,1})$$

由此得 $$c_{BL,1}=5.86\text{kmol/h}$$

由式(1-304) 计算

$$A=\frac{2\times544.4\times0.005}{11.28\times6.1}=0.0791$$

$$e=\sqrt{1+0.0791\times\frac{20\times10^{-6}}{0.005}}=1.000158$$

$$f=\sqrt{5.86/6.1}=0.98$$

$$Z=\frac{544.4}{38\times300\times1.8}\times\ln\frac{0.005}{20\times10^{-6}}+\frac{3.6\times544.4}{\sqrt{2.81\times10^7\times6.1\times4.3\times10^{-6}}\times300\times1.8}$$

$$\times\frac{1}{1.000158}\times\ln\frac{2.000158\times(1.000158-0.98)}{0.000158\times(1.000158+0.98)}$$

$$=(0.15+0.64)\text{m}=0.79\text{m}$$

此例主要说明对拟一级反应的计算方法，通常 CO_2 含量小于 1%时，可考虑用 NaOH 吸收。如果浓度过高，就不经济了。

1.6.6.3 板式吸收塔

板式塔也广泛应用于化学吸收中，以提高气液两相在塔板上的接触效率，增加反应所需的停留时间。这是由于板式塔上有一定的持液量，能适应瞬间、快速和中速等各类反应。此外，在板间易于安装各种冷却元件。对于吸收过程中需一边吸收一边移去热量的操作，尤其适宜。

例如乙醛吸收塔和加压硝酸吸收塔都是板式塔。

有关板式塔的设计，可参阅有关资料[1,117~119]。设计中的具体计算方法有图解法、逐板计算法。化学吸收时，由于吸收塔中温度变化较大，所以采用逐板计算法确定平衡板数。

逐板计算可以从塔的任一端开始。由于塔底平衡温度易于确定，所以从塔底开始计算比较容易，如例 1-20 所示。

【例 1-20】 用一乙醇胺（MEA）的水溶液吸收气体混合物中的硫化氢。水溶液中 MEA 含量为 15.3%（质量）。硫化氢与 MEA 水溶液在 25℃和 100℃的平衡曲线如图 1-70 所示。

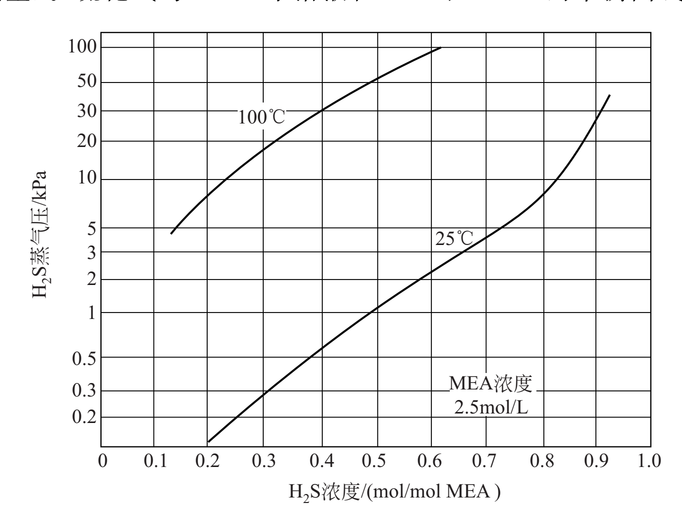


图 1-70　H_2S 在 MEA 水溶液中的平衡曲线

硫化氢在气相的平衡分压与温度关系为 $\ln p_e = A + BT$，吸收塔操作压力为 0.214MPa。混合气含硫化氢 6%（摩尔分数），温度为 25℃。MEA 水溶液含硫化氢 0.030mol/mol MEA，进料温度为 38℃，液相热容为 3.98kJ/(kg·K)，吸收热为 1.91MJ/kg H_2S，要求贫气含硫化氢小于 0.03%（摩尔分数），试计算：

(1) 最小液气比；(2) 理论级数。

解　以 1mol 混合气体进料为计算基准。假设吸收液平衡出口温度为 60℃。

贫气中硫化氢含量为

$$(1-0.06)\times\frac{0.0003}{1-0.0003}\text{mol/mol 混合气进料}=2.82\times10^{-4}\text{mol/mol 混合气进料}$$

吸收放热为

$$\Delta H_{吸}=(0.06-2.82\times10^{-4})\times34\times10^{-3}\times1.91\times10^{6}$$
$$=3.88\times10^{3}\text{J/mol}=3.88\text{kJ/mol}$$

其中，34×10^{-3}kg/kmol 为每摩尔硫化氢的质量。

液相热容 $c_p=3.98\times1\times61\times10^{-3}\div0.153=1.59$kJ/（mol MEA·K），其中 61×10^{-3} kg/mol 为每摩尔 MEA 的质量。

设吸收塔中气相温度变化所吸收的热量可以忽略不计，则热量衡算式为

$$\Delta H_{吸}=c_p L\Delta T$$

式中，L 为以 1mol 混合气进料为计算基准时 MEA 的用量，即为液气比。

$$3.88=L\times1.59\times(60-38)$$

$$L = 0.111\text{mol MEA/mol 混合气进料}$$

由此得吸收液中硫化氢的浓度为

$$x_1 = \left(\frac{0.06 - 2.82 \times 10^{-4}}{0.111} + 0.030\right)\text{mol/molMEA} = 0.568\text{mol/mol MEA}$$

由图 1-70 查得 $x_1 = 0.568$ 硫化氢平衡分压，25℃时为 1.73kPa，100℃时为 79.98kPa。

$$\ln 1.73 = A + B/298.2$$

$$\ln 79.98 = A + B/373.2$$

解得 $A = 19.626$，$B = -5689$。

60℃时硫化氢平衡分压为

$$\ln p_e = 19.626 - 5689/333.2 = 2.552$$

$$p_e = 12.83\text{kPa}$$

混合气进料中硫化氢分压为

$$p = 0.214 \times 10^3 \times 0.06\text{kPa} = 12.84\text{kPa}$$

由此说明，假定塔底平衡时的温度为 60℃，由此计算得到的平衡分压相符，假定正确，最小液气比为 0.111mol MEA/mol 混合气进料。

设操作液气比为最小液气比的 1.2 倍。

$$L/G = 1.2 \times 0.111\text{mol/mol MEA} = 0.1332\text{mol/mol MEA}$$

在最小液气比时温升为 22℃，在实际操作情况下，全塔的温升为 22÷1.2=18.3℃，塔底级平衡温度为 38+18.3=56.3℃。

吸收液中硫化氢含量为

$$\left(\frac{0.060 - 2.82 \times 10^{-4}}{0.1332} + 0.030\right)\text{mol/mol MEA} = 0.478\text{mol/mol MEA}$$

由图 1-70 可计算得在 56.3℃，$x_1 = 0.478$ 时，硫化氢的平衡分压 $p_e = 6.77$kPa。塔底上升气中硫化氢含量为

$$\frac{6.77}{0.214 \times 10^3 - 6.77} \times (1 - 0.06) = 0.03071$$

进入塔底第 2 级计算。硫化氢在塔底级以上的吸收量为

$$0.03071 - 2.82 \times 10^{-4} = 0.03043$$

硫化氢在离开第 2 级的液相中含量为

$$\frac{0.03043}{0.1332} + 0.030 = 0.2585$$

第 2 级及其以上吸收放热为

$$\Delta H = 0.03043 \times 34 \times 10^{-3} \times 1.91 \times 10^3\text{kJ/mol} = 1.9761\text{kJ/mol}$$

液相自进料至离开第 2 级温升为

$$1.9761 \div 0.1332 \times 1.59℃ = 9.3℃$$

第 2 级平衡温度为 (38+9.3)℃=47.3℃。

查图 1-70，计算得第 2 级硫化氢平衡分压为 0.964kPa。第 2 级上升中硫化氢含量为

$$\frac{0.964}{0.214 \times 10^3 - 0.964} \times (1 - 0.6) = 0.00425$$

进入第 3 级计算，硫化氢在第 2 级以上的吸收量为

$$0.00425 - 0.000282 = 0.00397\text{mol/mol 混合气进料}$$

离开第3级液相中硫化氢含量为

$$\frac{0.00397}{0.1332}+0.030=0.0598$$

第3级及其以上吸收放热为

$$0.00397\times34\times10^{-3}\times1.91\times10^{3}=0.2578\text{kJ/mol 混合气}$$

液相自进料至离开第3级温升为

$$0.2578/0.1332\times1.59℃=1.2℃$$

第3级平衡温度为38+1.2=39.2℃。

查图1-70，计算得第3级平衡分压为0.055kPa，第3级上升气中硫化氢含量为

$$\frac{0.055}{0.214\times10^{3}-0.055}\times(1-0.06)=0.00024=0.024\%$$

由此可见，此值已低于塔顶规定的硫化氢含量，所以理论板（平衡级）为3个。

1.7 气体的解吸

1.7.1 概述

解吸的目的是回收溶质及吸收剂的再生。

解吸的基本原理与吸收相同，它是吸收的逆过程。

解吸一般采用以下两种方法。

① 减压解吸。通过吸收在加压下进行，将富溶质的吸收剂（富液）节流减压，则溶质成过饱和，溶质从富液中成气泡而脱出。该过程与外界无热交换，实际上是一个绝热闪蒸过程，可视为一级平衡闪蒸，应用等焓节流的方法进行计算。

② 应用解吸剂进行解吸。由于减压解吸只有一个平衡级，所以对溶解度较大的气体，减压解吸达不到工艺要求的解吸率，此时需用不含溶质的气体——解吸剂与富液进行逆流接触传质。常用的解吸剂有空气（或其它惰性气体）、水蒸气或溶剂蒸气等溶质含量少的气体。

解吸过程有以下几种类型：

① 物理解吸；②液相中伴有化学反应的解吸；③气液反应产物和挥发性反应剂的解吸。

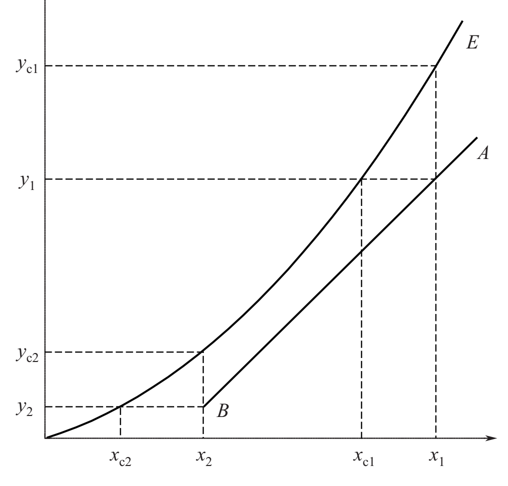


图1-71 解吸塔的平衡线与操作线

1.7.2 物理解吸

1.7.2.1 物理解吸的计算

解吸过程的平衡线与操作线见图1-71，其特点是操作线AB位于平衡线的下方，与液相浓度（x_1或c_1）相平衡的气相浓度（y_{e1}或p_1^*），大于与液相相接触的气相浓度（y_1或p_1），溶质气体自液相向气相传质。

解吸传质速率方程见表1-35。

解析设备计算方法同本章第1.3.4节。

【例1-21】 用一塔解吸含CO_2的水，水中CO_2含量为$2\times10^4\mu g/g$，要求解吸后水中含CO_2 500$\mu g/g$，塔的操作温度为25℃，压力为0.1MPa，塔底通入空气，实际空气量为理论最

小量的10倍，每小时水处理量为30t，求所需理论板及空气用量。

解 (1) 求相平衡常数 m

由图1-8，查知 $1/H=0.00062\text{atm}$

$$H=\frac{1}{0.00062}\times 0.1013\text{MPa}=163.3\text{MPa}$$

$$m=H/p=163.3/0.1=1633$$

(2) 计算解吸率 ϕ'

$$\phi'=\frac{x_{入}-x_{出}}{x_{入}-y_{入}/m}$$

$$x_{入}=\frac{2\times 10^4}{44}\div(10^6\div 18)=8.2\times 10^{-3}$$

$$x_{出}=500\div 44\div(10^6\div 18)=2.05\times 10^{-4}$$

设空气中不含 CO_2，$y_{入}=0$

$$\phi'=(8.2\times 10^{-3}-2.5\times 10^{-4})\div 8.2\times 10^{-3}=0.975$$

(3) 计算空气用量及解吸因子 S

由式(1-180) 最小解吸因子 $S_{\min}=\phi'$

$$S_{\min}=\left(\frac{mG_{\text{M}}}{L_{\text{M}}}\right)_{\min}=0.975\text{；实际 }S=10\times 0.975=9.75$$

$$G_{\text{M}}=SL_{\text{M}}/m=9.75\times\frac{30000}{18}\div 1633\text{kmol/h}=9.951\text{kmol/h}$$

$$\text{空气量}=9.951\times 22.4\times\frac{0.1}{0.1013}\times\frac{298}{273}\text{m}^3/\text{h}=240.2\text{m}^3/\text{h}$$

(4) 求理论板数 N_{T}

$$N_{\text{T}}=\lg\left(\frac{S-\phi'}{1-\phi'}\right)\div\lg S_i=2.574$$

(若 $S=30S_{\min}$，则 $N_{\text{T}}=2.17$ 下降很少)

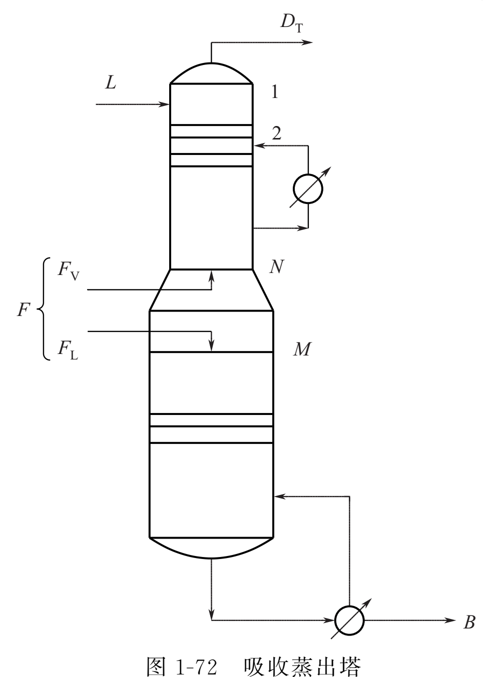


图1-72 吸收蒸出塔

1.7.2.2 吸收蒸出（解吸）塔

吸收蒸出塔（见图1-72）的目的是利用两种气体在溶剂中溶解度的差别而将其分离的装置，它由两部分组成，上部为吸收段，下部为解吸段（蒸出段），进料气相与溶剂逆流接触，易溶组分完全被吸收，难溶组分部分吸收，部分自塔顶流出。吸收了全部易溶组分和部分难溶组分的溶剂同进料的液相部分一起进入蒸出段，与再沸器蒸出的难溶组分高温蒸气逆流接触，从而使液相中难溶组分完全脱出（解吸）。而在下段中部分解析出的易溶组分气体随之进入上塔吸收。

这样，塔顶得到较纯的难溶气，塔底溶剂中得到较纯的易溶组分富液，可进一步处理而得到纯组分。这种工艺在石油气分离中多见。

吸收蒸出塔的计算方法如下。

(1) 近似计算（手算）[3]

基本方法：Kremser 法，物料衡算，热量衡算。

基本假设：吸收因子 A 或解吸因子在全塔近似常数；吸收段气相中轻、重关键组分的比例等于进料气相中的比例，蒸出段气相中关键组分的比例也等于进料气相的比例。

计算步骤：

① 根据已知的温度和压力，查出吸收段、蒸出段平均温度和平均压力下各组分的相平衡常数 K_i（或 m_i）；

② 根据要求的轻重关键组分的蒸出（解吸率）与吸收率（ϕ'，ϕ）由式(1-179)、式(1-180）求最小液气比。然后按本章 1.3.1 中所述方法确定工作液气比；

③ 根据工作液气比和 K_i，可计算各组分的吸收因数 A_i 和解吸因子 S_i；

④ 根据轻重关键组分的蒸出率 ϕ'_{kL} 和吸收率 ϕ_k 及其解吸因子 S_{kL}、吸收因子 A_k 用式(1-175)、式(1-177）或图 1-51 求得吸收段和蒸出段的理论级数 N 与 M；

⑤ 由 N、M、A_i、S_i，用式(1-175)、式(1-177）求得各组分在吸收段的吸收率 ϕ_i 和在蒸出段的解吸率 ϕ'_i；

⑥ 根据物料衡算（见图 1-71）及 ϕ_i、ϕ'_i

$$v_i=(F_{Li}+l_i)\phi'_i \tag{1-306}$$

$$l_i=(F_{Vi}+v'_i)\phi_i \tag{1-307}$$

式中　l_i——吸收段吸收的 i 组分量，kmol/h；

v_i——蒸出段解吸的 i 组分量，kmol/h；

F_{Vi}，F_{Li}——气、液相进料中的 i 组分量，kmol/h。

式(1-306)、式(1-307）联立并整理可得

$$l_i=\frac{F_{Vi}\phi_i+F_{Li}\phi_i\phi'_i}{1-\phi_i\phi'_i} \tag{1-308}$$

$$v_i=\frac{F_{Li}\phi'_i+F_{Vi}\phi_i\phi'_i}{1-\phi_i\phi'_i} \tag{1-309}$$

⑦ 进入吸收段的气相中 i 组分量

$$v_{N+1,i}=F_{Vi}+v_i=\frac{F_{Vi}+F_{Li}\phi'_i}{1-\phi_i\phi'_i} \tag{1-310}$$

进入蒸出段的液相中 i 组分的量（假设贫溶剂中不含 i 组分）

$$l_{Ni}=F_{Li}+l_i=\frac{F_{Li}+F_{Vi}\phi_i}{1-\phi_i\phi'_i} \tag{1-311}$$

⑧ 自吸收塔流出的液量 L_N

$$L_N=A_kK_kV_{N+1} \tag{1-312}$$

式中，V_{N+1} 为进入吸收塔的气体总量，kmol/h。

⑨ 计算未考虑吸收剂损失的塔顶出气中 i 组分的量 D_i

$$D_i=V_{N+1}Z_i-L \tag{1-313}$$

式中，Z_i 为进料气（即进入吸收段的气体中）i 组分的摩尔分数。

⑩ 计算吸收剂中 i 组分的损失量 D'_i

$$D'_i=V_{N+1}[y_{N+1,i}-\phi_i(y_{N+1,i}-y_i^*)]-D_i \tag{1-314}$$

式中　$y_{N+1,i}$——进入吸收塔的气相中 i 组分的摩尔浓度；

y_i^*——与塔顶贫吸收剂相平衡的 i 组分气相摩尔浓度。

⑪ 包括贫吸收剂损失在内的塔顶出气总量 D_T

$$D_T = \sum D_i' + \sum D$$

⑫ 计算贫吸收剂用量 L_0

$$L_0 = L_N - \sum l_i + \sum D_i'$$

⑬ 对全塔进行物料衡算，求出蒸出段底部排液量 B

$$B = F_V + F_L + L_0 - D_T \tag{1-315}$$

⑭ 计算塔顶、塔底温度

若为塔顶温度，先设定温度，求该温度及操作压力下的 K_i，根据塔顶气相组成 y_i，如$\sum y_i/K_i=1$，则所设温度正确（露点温度），否则重设之。对塔釜温度，按$\sum m_i x_i=1$，求泡点温度法同上。

⑮ 吸收段热量衡算，求中间冷却器热负荷；

⑯ 作蒸出段热量衡算，求塔底再沸器热负荷；

⑰ 核算关键组分的吸收率与蒸出率，如不符全部要求，应调整操作条件重算，直至满足。详细算例见文献［3］。

（2）严格算法（电算）

用 SR 法、多 θ 法或 NRSR 法[73]都可以解决吸收蒸出塔及其它类型的解吸塔计算。用图 1-45的通用吸收塔模型，设 $F_j=\sum F_{Vi}+\sum F_{Li}$，$F_1$、$F_N$ 分别为贫吸收剂及再沸器上升气量，其数量可由式(1-179)、式(1-180) 计算出最小液气比，并按 1.3.1 中所述方法加以选取。并最后通过计算优化，所用理论级数亦可由式(1-175)、式(1-177) 作初步估计，然后由计算中作出调整。

1.7.2.3　物理解吸的选择性[123]

可通过逐步减压的方法，使被吸收的多种组分逐步解吸，分别收集，从而可得到较为纯净的气体，如合成气加压水洗脱 CO_2 后，塔底水先减至一中间压力，此时水中所溶 H_2 先解吸出来，可加以回收，水进一步降至常压，则所吸收的 CO_2 脱出。

富溶质吸收液中 i 组分的解吸速率为

$$N_i = K_{Gi}(p_i^* - p_i) = K_{Li}(c_i - c_i^*)$$

总解吸速率为$\sum_{i=1}^{c} N_i$。

如果 i 组分的相对解吸速率 $N_i/\sum N_i$ 大于被解吸溶剂中的相对浓度 $c_i/\sum_{i=1}^{c} c_i$，则称 i 组分为选择性解吸，即

$$K_{Li}(c_i - c_V^*)/\sum_{i=1}^{c} K_{oL,i}(c_i - c_i^*) > c_i/\sum_{i=1}^{c} c_i \tag{1-316}$$

1.7.3 有化学反应的解吸

1.7.3.1　概述

气体从液相中的脱吸除物理解吸外，还有液相中伴有化学反应的解吸，气液反应生成物及中间产物的解吸等。对伴有化学反应的解吸，其设计问题可能变得更复杂，至今对解吸的研究报道较少，有关这方面的资料可参阅文献［120～122］。

化学反应解吸是化学吸收的逆过程，如 CO_2、H_2S 从热碱、催化热碱、有机醇胺的吸收富液中解吸出来；CO 从铜氨溶液中解吸出来等。在工业生产中，多数的化学解吸是分段进行的：①在闪蒸槽内初步解吸部分易挥发性组分；②在塔设备中解吸出气体的主要部分；③在再沸器中加热溶液达到沸腾状态而进一步解吸。在闪蒸槽和再沸器中的解吸，目前主要按平衡级理论来设计，再沸器平衡级的效率为 15%～20%[120]，而塔内解吸则应和化学吸收一样进行逐级计算。

（1）化学解吸与化学吸收比较

对进行化学解吸的过程，吸收过程必须是可逆的，不可逆反应即使降压及提高温度也不能达到解吸的目的。Astarita[121] 论述了化学解吸的理论，认为化学吸收速率的理论可以运用于解吸过程，如图 1-73 所示，按双膜理论，对一级可逆反应的解吸微分方程式



$$D_{AL}\frac{d^2 c_A}{dx^2}=k_1(c_A-c_{ALe}) \tag{1-317}$$

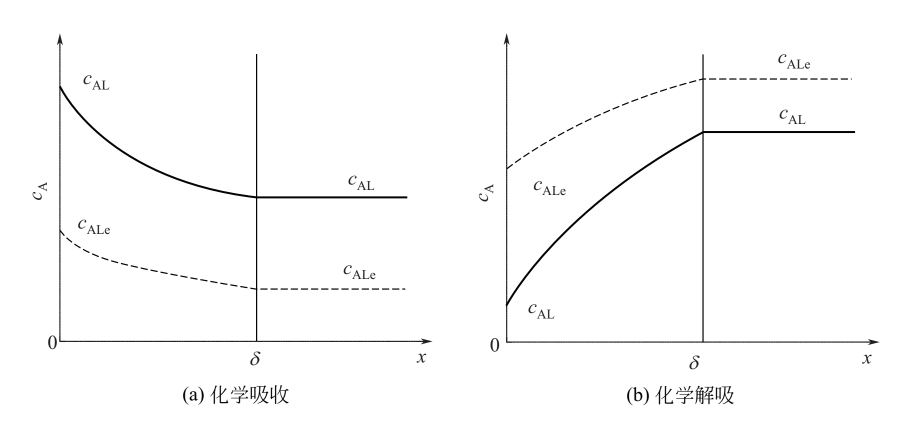


图 1-73　化学吸收和化学解吸的浓度分布

由于化学解吸与化学吸收的微分方程式与边界条件相似，因此化学吸收所得的吸收速率方程式及增强因子均可适用于解吸，区别之处仅在于传质的方向不同而已。为使解吸速率成正值，方程式可表达为

$$N_A=Ek_L(c_{ALe}-c_{Ai}) \tag{1-318}$$

（2）以有限速率进行解吸

假设气液吸收与解吸是按 $A+B \rightleftharpoons Q$ 的可逆反应进行，其反应速率可表示为

$$r_A=k_2 c_A c_B-k_{-1} c_Q=k_2\left(c_A c_B-\frac{c_Q}{K}\right) \tag{1-319}$$

方程式求解可分为以下两种情况。

① 液相中组分 B 和 Q 均较大，以致液膜中可视为常量

$$r_A=k_2 c_{BL}(c_A-c_{QL}/Kc_{BL})=k(c_A-c_{ALe}) \tag{1-320}$$

$k_1=k_2 c_{BL}$ 为拟一级反应速率常数；$c_{BLe}=c_{QL}/Kc_{BL}$ 为液相中 A 组分的平衡浓度，在液相中为常量。微分方程中的解为

$$E=\frac{\sqrt{M}[M(a-1)+\tanh\sqrt{M}]}{(a-1)\sqrt{M}\tanh\sqrt{M}+1} \tag{1-321}$$

式(1-321) 说明其增强因子 E 与拟一级吸收反应的解［式(1-268)］相似。

$$N_A=Ek_L(c_{ALe}-c_{Ai}) \tag{1-322}$$

据报道，在实验泡罩塔中研究了 CO_2 从热碱和加砷热碱的解吸速率，认为此解吸过程可作为拟一级反应处理，其中纯热碱在泡罩塔中解吸 CO_2 为慢反应过程，而加砷热碱溶液中解吸为快反应过程。

② 液相活性组分 B 过量而且可视为常量。在 $D_{AL}=D_{QL}$ 时，得快反应的近似解

$$E=\frac{1+K_1}{1+K_1\tanh\sqrt{M(1+K_1)/K_1}/\sqrt{M(1+K_1)/K_1}} \tag{1-323}$$

其中，$K_1=Kc_{BL}$，K 为反应平衡常数。

解吸速率与 c_Q 和平衡常数 K_1 及 $\sqrt{M}$ 的关系式如下

$$\begin{aligned}N_A=\{&k_1[c_{QL}(\overline{K}\cosh\sqrt{M_1}+\overline{K}')-c_{Qi}(\overline{K}^2\cosh\sqrt{M_1}+\overline{K}'\cosh\sqrt{M_1}\\&+\overline{KK}'\cosh\sqrt{M_1})+c_{AL}(\overline{K}\cosh\sqrt{M_1}-\overline{K})]\}\\&/[\cosh\sqrt{M_1}(\overline{K}^2+\overline{KK}')+\overline{K}'\sinh\sqrt{M}/\sqrt{M}]\end{aligned} \tag{1-324}$$

式中

$$\overline{K}=K_1(1+K_1),\overline{K}=1/(1+K_1),$$

$$\sqrt{M_1}=\sqrt{D_{AL}k_1(1+1/K_1)}/K_1$$

(3) 液相进行瞬间解吸反应

进行瞬间可逆反应的解吸过程，液相中任一点都处于平衡状态，根据化学吸收理论，其增强因子为

$$E=1+D_{QL}(c_{Qi}-c_{QL})/D_{AL,y}(c_{Ai}-c_{AL}) \tag{1-325}$$

硫化氨从碱性溶液（碱性碳酸盐、氨和醇胺类溶液）中解吸出来就属于瞬间解吸反应。

1.7.3.2 解吸塔设计

在汽提解吸时，当溶质气体的平衡分压大于它在气相中的分压时，解吸就发生。对传质控制的化学解吸过程，汽提是非常有效的。

原则上，解吸塔与吸收塔的设计基于同一方法，但在实际上化学解吸除反应热及其它热效应外尚需外供热能，因此这一非等温过程的温度变化影响较大，使设计计算趋于复杂，有关这方面的详细论述可参阅文献 [107]。

填料塔的设计步骤[1]如下：

(1) 计算塔底的蒸气组成，假设再沸器（釜）为一个平衡级。

(2) 由总物料衡算与热量衡算求塔顶蒸气组成。

(3) 规定出一小段填料高度，将小段内的气、液流速与组成均视为恒定，求出此段内的增强因子。从顶部的一小段开始，利用平衡关系与速率关系，计算此小段的传质速率。

(4) 对此小段作热量衡算以估计蒸气冷凝速率，作物料衡算以估算从此小段流下的液流速率与组成。

(5) 将各量在此小段顶部的值与在底部的值分别取平均。自第 (3) 步起重复算到各量的平均值收敛为止。若所选的小段高度不大，则小段底部的流速与组成便能与实际相接近，此小段底部各量可以作为下一段的初值。

(6) 如此逐段计算，直到相当于塔底的状况（溶液解吸后浓度符合设计的要求）达到为止。各小段的高度之和即为所需的填料层高度。

1.8 吸收过程在石油化学工业中的应用

吸收在石化工业中的应用十分广泛，如生产气体混合物，原料气的净制，从废气中回收有

用组分或除去有害物质等。尤其是从保护环境，防止大气污染出发对石油气、天然气及炼油厂、石化厂废气中的 H_2S、SO_x 及 NO_x 等有害物质的吸收脱除得到极大重视，开发了许多新的方法与过程。本手册仅从中摘取若干工业实例。

1.8.1 催化裂化吸收稳定过程

1.8.1.1 概述

催化裂化是炼油工业中一个重要的二次加工过程，其作用是将重质油裂解为轻质产物，见图 1-74。

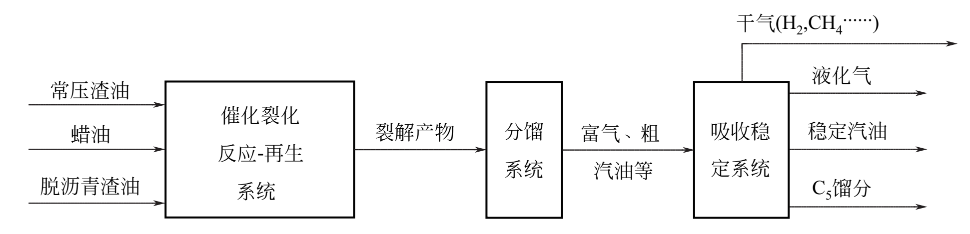


图 1-74 催化裂化系统示意图

其中吸收稳定系统有吸收塔、再吸收塔、解吸塔等，目前我国该系统的一般流程见图1-75。

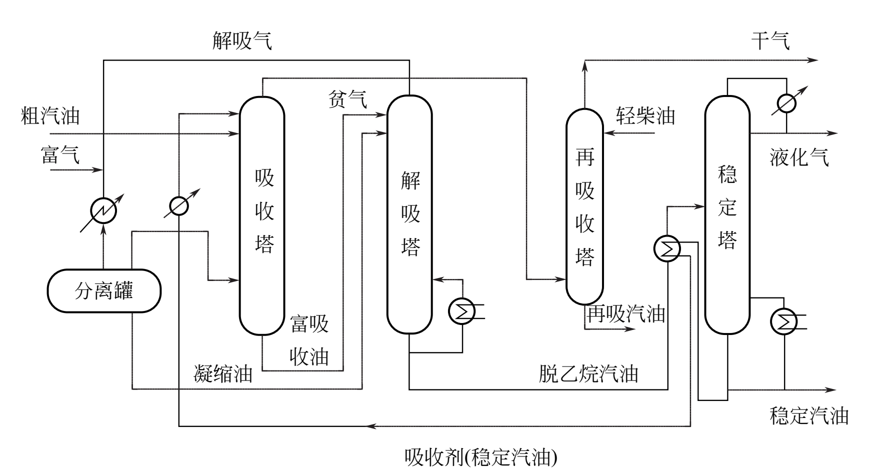


图 1-75 吸收稳定系统的原则流程

1.8.1.2 吸收（解吸）过程的模拟

（1）加压下烃类系统的气-液平衡和焓模型

烃类气-液平衡常数 K（或 m）的计算用 P-R（Peng-Robinson）模型[125]，其具有简单、准确的优点，但不能用于含氢气多的系统。SHBWR 模型[126]较复杂，但在较宽的温度、压力范围内较准确，其可用于含氢气较多的系统[127]，Lee-Kester 模型[8]对于烃类热力学性质的计算偏差最小。

文献［128］认为用 D-R 方程计算烃类 K 值与 Lee-Kester 关联式用于烃类气液相焓的计算是最准确的。

（2）吸收塔与解吸塔的模拟

目前，吸收（解吸）过程的模拟计算都是以严格的平衡级（或非平衡级）方法，通过求解 MESH（R）方程组，得出各级（或各板）温度、压力、流量、组成及换热量，作为塔的设计

基础，有关方法见本章 1.4 节。有关程序可参考文献［129］。

（3） 流程模拟

可以应用通过过程模拟软件 ASPEN、Process 或我国开发的 ECSS 工程化学模拟系统来模拟整个吸收稳定工艺过程及更大的系统（包括催化裂化全流程），也可采用 Wegstein[130]（贯序模块）法求得系统各物料流股的流量、组成等参数，其方法参见本手册有关篇章。

以过程模拟软件 PROII 为例对催化裂化吸收稳定全流程进行模拟，气液物性由软件系统自带，相平衡模型选取 Chao-Seader 模型，采用平衡级模型进行模拟计算，模拟流程见图 1-76。

初始数据来自某 100 万吨/年催化装置吸收稳定系统的实际生产数据[131]。

（1） 压缩富气

流量 31448kg/h；温度 117℃；压力 1.45MPa。压缩富气组分和组成见表 1-59。

表 1-59　压缩富气组成（摩尔分数）　　%

组分	H_2	空气	CO_2	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	C_3H_8
组成	24.75	9.18	1.08	0.94	12.03	5.72	6.09	12.93	2.52
组分	i-C_4H_{10}	C_4H_{10}	n-C_4H_8	c-2-C_4H_8	t-2-C_4H_8	i-C_5H_{12}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	
组成	4.11	1.03	5.02	1.91	2.33	2.33	5.78	2.25	

（2） 粗汽油及贫吸收油

粗汽油：流量 33000kg/h，相对密度 0.7036，压力 1.8MPa，温度 40℃。

贫吸收油：流量 16000kg/h，相对密度 0.8847，压力 1.8MPa，温度 40℃。

见表 1-60。

表 1-60　粗汽油和贫吸收油馏程及压缩温度对照表

恩氏流程	0	10%	50%	90%	100%
温度(粗汽油)/℃	34	58	108	183	200
温度(贫吸收油)/℃	184	240	287	346	356

（3） 其它有关工艺参数

稳定塔进料温度：130℃。

解吸塔进料温度：53℃。

液化气中 C_2 浓度：<2%。

液化气中 C_5 浓度：<3%。

稳定汽油总 C_4 浓度：4%。

补充吸收剂流量：40000kg/h，40℃。

吸收塔一中流量：50000kg/h，返塔温度 35℃。

（4） 泵有关参数

见表 1-61。

表 1-61　泵参数表

位号	P1	P2	P3	P4	P5	P6
名称	凝缩油泵	补充吸收剂泵	一中循环泵	二中循环泵	稳定塔回流泵	贫吸收油进料泵
进出口压差/MPa	0.5	0.8	0.3	0.3	0.16	0.5
效率/%	50	50	50	50	50	50

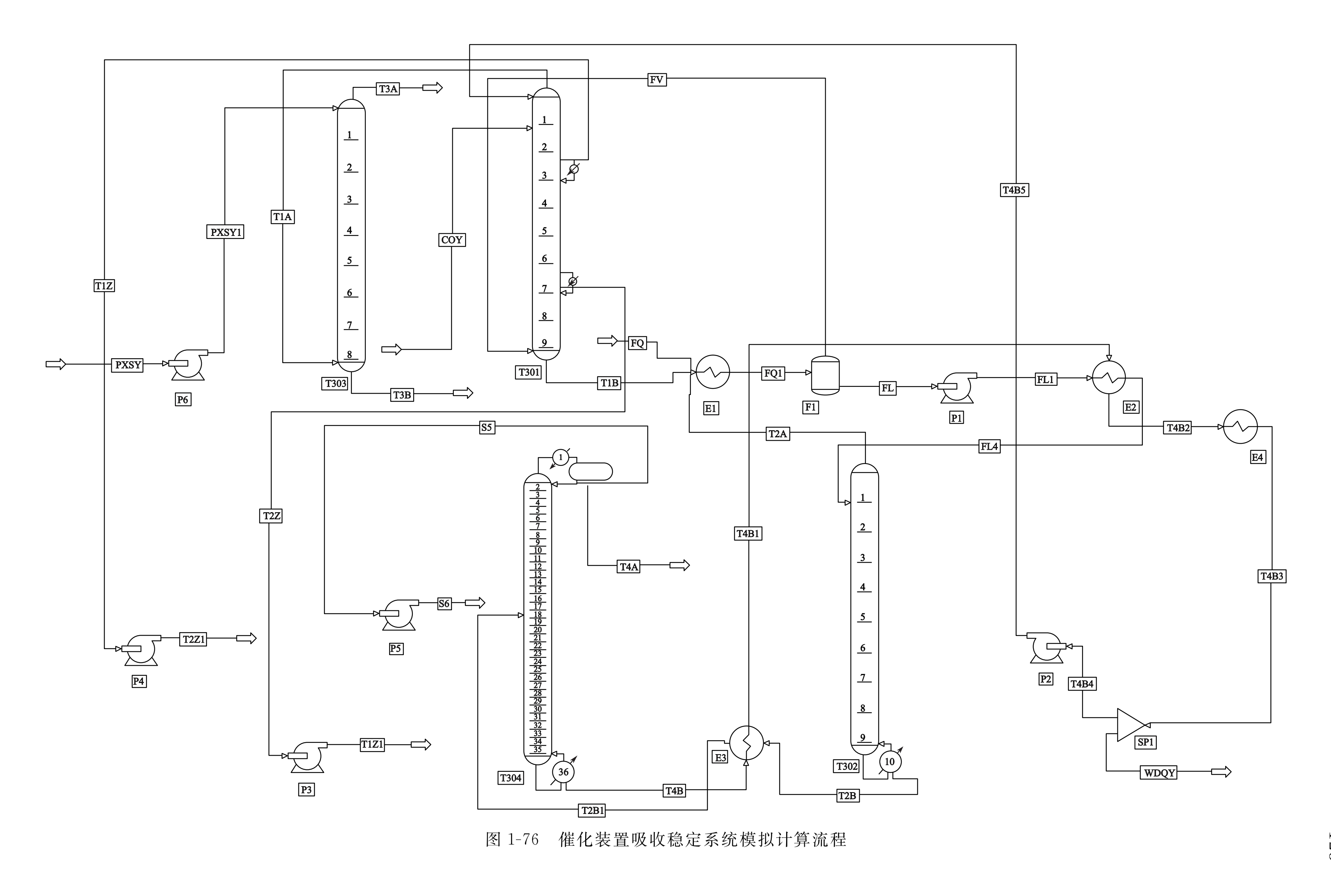


图 1-76　催化装置吸收稳定系统模拟计算流程

（5）流程模拟模块及物流

见表 1-62。

表 1-62　流程计算模块及物流表

模块名称	流程图代码	入口物流号	出口物流号
吸收塔	T-301	CQY，T4B5，FV	T1A，T1B
解吸塔	T-302	FL4	T2A，T2B
再吸收塔	T-303	T2A，PXSY1	T3A，T3B
稳定塔	T-304	T2B1	T4A，T4B
富气冷却器	E1	FQ，T2A，T1B	FQ1
平衡罐	F1	FQ1	FV，FL
稳定塔进料加热器	E2	T4B，T2B	T4B1，T2B1
解吸塔进料加热器	E3	FL1，T4B1	FL4，T4B2
稳定汽油冷却器	E4	T4B2	T4B3
稳定汽油流量分支	SP1	T4B3	T4B4，WDQY
凝缩油泵	P1	FL	FL1
补充吸收剂泵	P2	T4B4	T4B5
一中循环泵	P3	T1Z	T1Z1
二中循环泵	P4	T2Z	T2Z1
稳定塔回流泵	P5	S5	S6
贫吸收油泵	P6	PXSY	PXSY1

（6）主要物流计算结果

见表 1-63。

表 1-63　主要物流计算结果列表

物流	T1A	T1B	T2A	T2B	T3A	T3B	T4A
相态	气相	液相	气相	液相	气相	液相	液相
温度	44.550	45.720	61.620	129.210	47.770	55.340	43.350
压力	1.370	1.400	1.470	1.490	1.350	1.370	1.000
总流量/(kmol/h)	642.260	949.898	154.593	1071.465	607.526	104.780	289.340
摩尔组成/%							
H_2	38.0700	0.3835	2.9700	0.0000	40.1700	0.4305	0.0000
空气	14.1200	0.0006	0.0070	0.0000	14.9300	0.0003	0.0000
CO_2	1.6600	0.3932	3.2700	0.0009	1.7000	0.3246	0.0034
H_2S	0.9540	0.7444	4.0900	0.2948	0.9383	0.4076	1.0900
CH_4	18.5000	1.1500	9.2800	0.0000	19.3600	1.1900	0.0000
C_2H_6	8.5500	3.0700	24.9300	0.1476	8.6800	2.0700	0.5466
C_2H_4	9.3600	2.0100	17.0300	0.0024	9.6300	1.5800	0.0088
C_3H_6	2.6100	10.1500	20.8900	10.3600	2.4800	1.6200	38.3600
C_3H_8	0.2515	1.9000	3.5200	2.1700	0.2354	0.1769	8.0400
i-C_4H_{10}	0.0544	1.6800	2.7800	3.8100	0.0463	0.0649	13.7400
C_4H_{10}	0.1248	0.4007	0.4905	1.0500	0.0896	0.2454	2.6300
n-C_4H_8	0.3574	1.8200	2.6600	4.8600	0.2725	0.6104	14.8100
c-2-C_4H_8	0.2615	0.7764	0.8288	2.0300	0.1681	0.6277	4.4700
t-2-C_4H_8	0.2735	0.8881	1.0600	2.4000	0.1879	0.5870	5.9300
i-C_5H_{12}	0.5083	1.6900	0.7108	3.3000	0.1924	2.0000	1.8100
C_5H_{12}	1.2400	5.2100	1.5500	9.2300	0.2413	6.2100	1.0000
C_6H_{14}	0.2095	2.3500	0.2723	4.0500	0.0001	1.2800	0.0000
汽油	2.8933	65.3700	3.6606	56.3000	0.6965	80.5804	7.5701

续表

物流	T4B	T1Z	T2Z	S5	FL	FV	FQ1
相态	液相	液相	液相	液相	液相	气相	两相
温度	168.450	42.520	42.850	43.350	40.000	40.000	40.000
压力	1.060	1.380	1.390	1.000	1.400	1.400	1.400
总流量/(kmol/h)	782.125	548.703	568.508	404.455	1226.058	866.242	2092.300
摩尔组成/%							
H_2	0.0000	0.4096	0.3887	0.0000	0.3750	28.6400	12.0800
空气	0.0000	0.0008	0.0007	0.0000	0.0009	10.4700	4.3300
CO_2	0.0000	0.4532	0.4270	0.0034	0.4131	1.6600	0.9300
H_2S	0.0000	0.7335	0.8068	1.0900	0.7731	1.5200	1.0800
CH_4	0.0000	1.3000	1.2100	0.0000	1.1700	14.9800	6.8900
C_2H_6	0.0000	3.3700	3.3000	0.5466	3.2700	9.7100	5.9400
C_2H_4	0.0000	2.3000	2.1700	0.0088	2.1500	9.1500	5.0500
C_3H_6	0.0000	4.7500	9.0900	38.3600	11.6900	13.0700	12.2600
C_3H_8	0.0000	0.5949	1.4900	8.0400	2.3400	2.2700	2.3100
i-C_4H_{10}	0.1335	0.0761	0.4843	13.7400	3.6800	1.8200	2.9100
C_4H_{10}	0.4693	0.1910	0.2041	2.6300	0.9815	0.3124	0.7045
n-C_4H_8	1.1800	0.4723	0.6484	14.8100	4.5800	1.7100	3.3900
c-2-C_4H_8	1.1300	0.4684	0.4685	4.4700	1.8800	0.5176	1.3200
t-2-C_4H_8	1.0900	0.4475	0.4665	5.9300	2.2300	0.6666	1.5800
i-C_5H_{12}	3.8600	1.7100	1.6000	1.8100	2.9800	0.4231	1.9200
C_5H_{12}	12.2700	5.5400	5.1800	1.0000	8.2600	0.8918	5.2100
C_6H_{14}	5.5500	2.6000	2.4300	0.0000	3.5700	0.1389	2.1500
汽油	74.3200	74.5600	69.6400	7.5701	49.6600	2.0505	29.9471

1.8.1.3 吸收-解吸流程的改进

近年来，为了提高吸收稳定过程的处理能力和产品质量，降低能耗，国内研究单位和石化企业对吸收稳定系统的流程与设备，进行了多次成功的技术改造，收到了良好的技术经济效益，现将流程的改进简述如下。

(1) 吸收塔底富吸收油不是直接进入解吸塔，而是与压缩富气混合后经冷却而进入分离罐，然后与冷凝后产生的凝缩油一起进入解吸塔（见图 1-75)。这样对吸收塔来说增加了一个平衡级，对解吸塔来说降低了塔顶进料液的温度，减少了 C_3、C_4 的过度解吸，并降低了吸收塔的负荷，这都会改善吸收塔的操作条件，提高其吸收率。根据模拟计算，此项改进可使干气中 C_3 以上组分的含量下降几个百分点（体积)。

(2) 解吸塔冷热双股进料及设置中间换热器。以上措施虽增大了吸收塔效率，但使解吸塔底再沸器的能耗大增。为了节省能耗而又避免解吸塔顶温度过高、C_3、C_4 的过度解吸而使其在吸收塔与解吸塔内反复循环，文献［70，132］等介绍了采用冷热双股进料的办法（见图 1-77)，即将分离罐中的液相分成两股，一股（约占总量的 1/3～1/2）进入解吸塔顶，另一股（占总量的 1/2～2/3）与稳定汽油换热升温到 80～90℃进入解吸塔的中部。这样，较全部塔顶冷进料节约热能近 40%，而解吸气量仅增加 0.7%，干气含量没有变化。最近，进行了进一步的改进，将分离罐中的液相全部进入解吸塔顶，在解吸塔中部设中间换热器，与稳定汽油换热，效果更好。

(3) 单塔流程探讨[128]。20 世纪 60 年代的老装置都是单塔（吸收-解吸塔）流程，见图 1-78(a)。由于吸收过程要求温度低而解吸要求温度高，两过程共处一塔，难以同时满足塔顶、

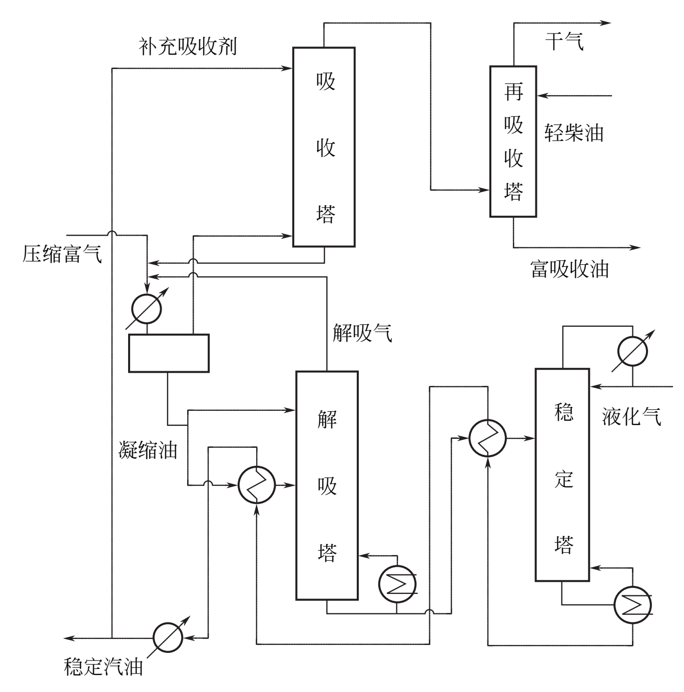
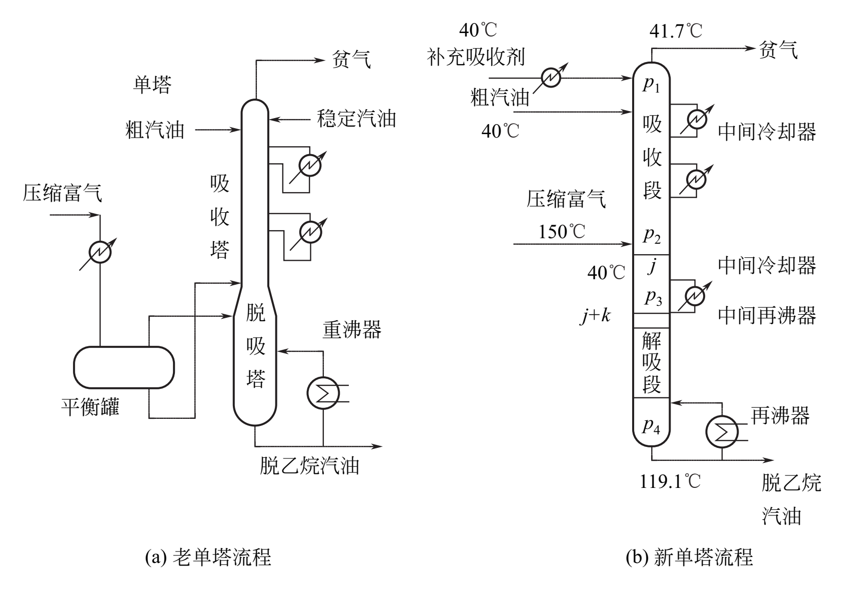


图 1-77 解吸塔冷热双股进料流程

塔底所要求的条件，故塔顶中 C_3 含量高，塔底脱乙烷汽油中 C_2 含量也超过要求。

单塔流程也有其优点：流程简单，比双塔流程所需的泵少，解吸塔压力低，故有利于解吸，物流内循环少，能耗也低，计算省时。对比图 1-78(a) 与图 1-77 可见，若在吸收-解吸塔中间增一中间冷却器，使进料高温富气得以冷却；在解吸段中部设一中间换热器，以稳定汽油为热源对液相加热，则其效果将同双塔流程相似。新的单塔流程见图 1-78(b)，它克服了老单塔流程的缺点而保留了其优点。



(a) 老单塔流程　　(b) 新单塔流程

图 1-78 吸收-解吸单塔流程

（4）多组分吸收流程探讨

三组分 A、B、C 混合气体吸收的原流程见图 1-79(a)。以溶剂 S 为吸收剂，由吸收塔 1、解吸塔 1、吸收塔 2 和解吸塔 2 所组成。根据前述吸收-解吸单塔优化方法，解吸塔 1 和吸收塔 2 可以合并为吸收蒸出塔 2，该塔上部为吸收塔（对应为原来的吸收塔 2），下部为解吸段（对应为原来的解吸塔 1）。因此，优化流程由吸收塔 1、吸收蒸出塔 2 和解吸塔 2 所组成，见图 1-79(b)。与原流程相比，不仅减少了塔个数，而且吸收蒸出塔内部的热耦合在热力学上是理想的系统结构，可节省能耗。

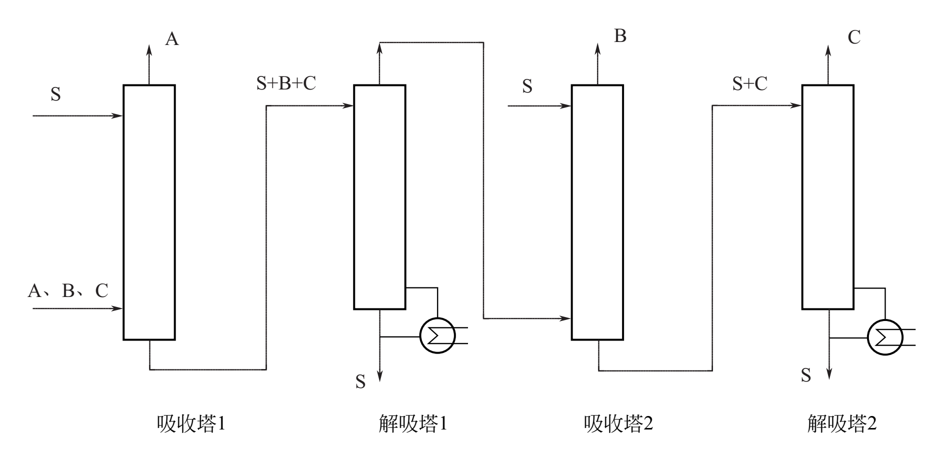


图 1-79(a)　三组分混合气体吸收原流程

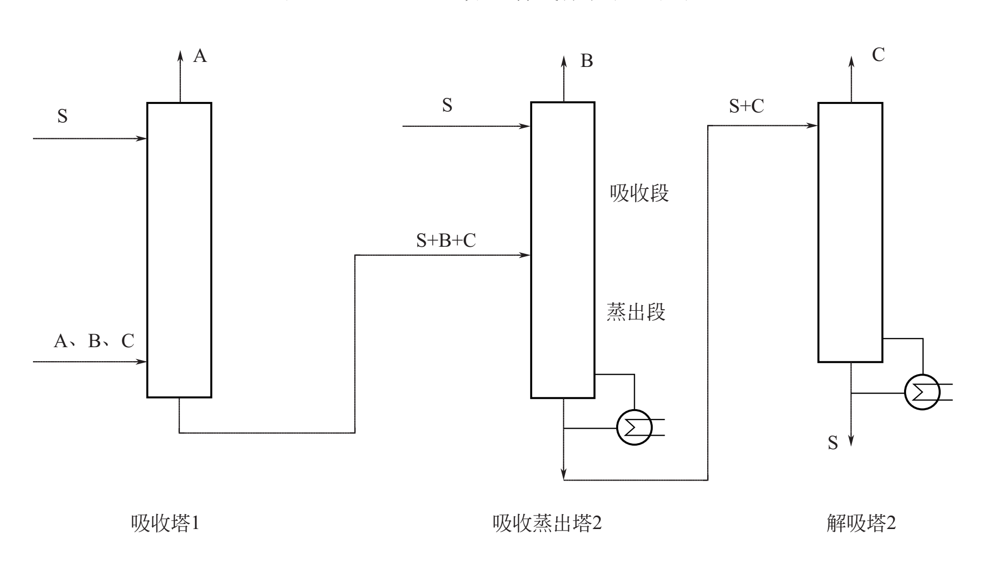


图 1-79(b)　三组分混合气体吸收优化流程

1.8.1.4　塔设备的设计和改进

（1）理论板数

根据模拟计算，在吸收塔压力≈1.0MPa，温度 37～44℃，中间设两个冷却器的情况下，吸收塔理论级数需 16 个。再吸收塔温度 42～50℃，压力≈0.9MPa 时需 6 个理论级。解吸塔：温度 44～110℃，压力≈1.1MPa，约需 14 个理论级（文献［129］报道解析塔为 16 个理论板，而文献［59］报道改造前理论板数仅 6 个）。

（2）塔板设计

吸收、解吸塔的特点是加压操作，气速低（空塔气速 0.1～0.25m/s），气相密度大（约

10kg/m³)，液相体积流量大［喷淋密度高达 70～100m³/(m²·h)］。在新塔设计时，首选板式塔，因其能适应以上特点且投资较低。

板式塔设计时应注意以下几点：

① 保持适宜孔速（或孔动能因子），使气相负荷最小时（处）不漏液（或泄漏率≤5%）。

② 保持适宜的溢流强度，使堰液头不超过 60～70mm（按 Prancis 公式计算[2]），过大时应用双溢流或多降液管塔板。单流型塔板为降低溢流强度有时采用弓形出口堰，如图 1-80 所示。

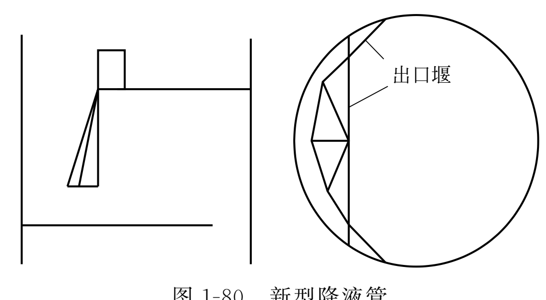


图 1-80　新型降液管

③ 采用以气相动能推动液相朝向出口堰方向流动的导向型塔板（如导向筛板、导向浮阀等），以降低液层高度和液面落差。不仅如此，还可以用导向技术使塔板上液流均匀，消除停滞区域，由此可提高塔板效率。

④ 保持较小的降液管入口速度（≤0.1m/s），即较大的入口面积。但其出口面积可适当减小，图 1-80 降液管中部向塔壁倾斜，将液体引至塔壁，沿塔边缘以切向方向流下，以防止液体飞溅和发泡。

有关塔板选择与具体设计方法可参阅本书第 13 章。

（3）用填料塔改造板式塔

经计算吸收塔、解吸塔的流动因子 $FP\left[FP=\frac{L}{V}(\rho_r/\rho_L)^{1/2}\right]$，约 0.8～1.4，按 Kister[38]的分析，应以采用乱堆填料较为有利，但国内最近应用规整填料（孔板波纹填料）成功地改造了多套吸收稳定装置[70,133,134]。

某厂催化裂化吸收稳定系统经改造后，装置生产能力从 15×10^4t/a，提高到 25×10^4t/a，改造情况如下。

吸收塔原塔直径 ϕ800mm，高 20.45m，装有 26 层浮阀塔板，板间距 500mm，一次中间取热。改造方案见图 1-81，共设 4 段 250Y 型孔板波纹填料，高 8.8m，二次中间取热，采用了喷淋点较多的二级槽式分布器，并在每段填料的顶端放置 1～2 盘高度为 100mm 的 250Y 型填料，以求液体分布均匀。

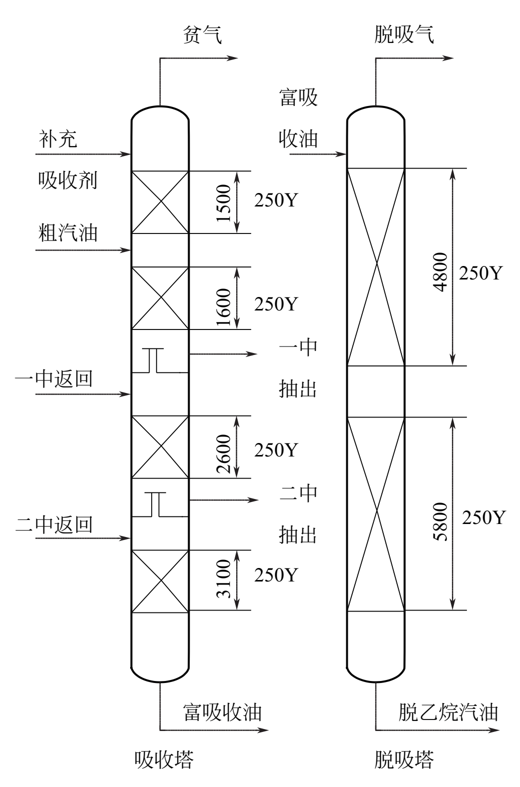


图 1-81　改进示意

解吸塔原塔径 ϕ1200mm，高 19.3m，装有 26 层浮阀塔板，板间距 500mm，改造后共安装 10.8m 250Y 型填料，分为两段，中间设一百叶窗式再分布器，以减少壁流效应，改造效果见表 1-64。

表 1-64　吸收稳定系统改造前后标定结果

项目	改造前	改造后
C_3 吸收率/%	95.2	97.7
C_3^0 吸收率/%		
C_2 解吸率/%	96.1	97.6
液化石油气回收率/%		
吸收塔空塔速度/(m/s)	96.8	100.0
吸收塔上部 F 因子/{m/[s(kg/m^3)$^{0.5}$]}	91.1	96.2
吸收塔下部 F 因子/{m/[s(kg/m^3)$^{0.5}$]}	0.211	0.276
吸收塔理论塔板数/块	0.372	0.435
解吸塔空塔速度/(m/s)	0.706	0.921
解吸塔上部 F 因子/{m/[s(kg/m^3)$^{0.5}$]}	7	19
解吸塔下部 F 因子/{m/[s(kg/m^3)$^{0.5}$]}	0.085	0.117
解吸塔理论板数/块	0.311	0.352
HETP(等板高度)/m	0.59	0.75
吸收塔	5	6
解吸塔		
	2.20	0.463
	2.70	1.767

1.8.2　CO_2 及 H_2S 的脱除

1.8.2.1　CO_2 的脱除

CO_2 的脱除，简称脱碳，在制氢、合成氨生产、有机合成等过程中，都需要脱除 CO_2 或回收 CO_2 产品，各种过程对脱碳的要求不一，在制氢、合成氨生产中，原料气要求 $CO_2<0.1$，防止催化剂中毒 $CO_2 \leqslant 5\times10^{-6}\sim10\times10^{-6}$；回收 CO_2 制干冰含量为 83%～99%，食品级 $CO_2 \geqslant 99.5\%$（无硫）[5]。

脱碳方法很多，主要为溶剂吸收，按吸收原理可分为物理吸收、化学吸收及物理化学吸收法三类，见表 1-65。

表 1-65　脱碳方法一览

类别	名称	溶剂	操作条件	脱碳效果	优缺点条件与适用场合
物理吸收	低温甲醇(Rectisol)法[134]	甲醇	p=1～2MPa t=−75～0℃	$CO_2 \leqslant 10\times10^{-6}\sim20\times10^{-6}$ $H_2S \leqslant 0.1\times10^{-6}$	同时脱 C 脱 H_2S
	Selexol 法	聚乙二醇二甲醚 DMPEG	p=3.5～7MPa t=−10～10℃	$CO_2<0.1\%$ $H_2S<1\times10^{-6}$	同时脱 C、脱 H_2S 溶剂昂贵投资及操作费用高
	NHD[134]	聚乙二醇二甲醚，DMPEG(新配方)	p=1.8MPa t≤38℃	$CO_2 \leqslant 0.1\%$	国内开发，已用于大规模生产
	碳酸丙烯酯法 P-C 法(Flour)法	碳酸丙烯酯	p=1.5～2.1MPa t=30～40℃	CO_2=0.1%～2%	CO_2 回收率高、能耗低，投资费用较大，广泛用于中小合成氨厂[136～138]
	NMP(Purisol)法	N-甲基吡咯烷酮	p=4.9MPa t=40℃		当 $p>7$MPa 时较合适，溶剂贵、应用较少[136,140,141]
	加压水洗	水	p=2～3MPa t=30℃	CO_2 2%	净化度低，动力消耗高，趋于淘汰[133,141,142]

续表

类别	名称		溶剂	操作条件	脱碳效果	优缺点条件与适用场合
化学吸收	改良热钾碱法	本菲尔(Ben-field)法	K_2CO_3(吸收剂) 19%～26% 二乙醇胺(活化剂) 2%～3%KVO_3 (缓蚀剂)水溶液	$p=690kPa\sim14MPa$ $t=90\sim110℃$	$CO_2<0.1$ $H_2S<5mg/m^3$	工艺最成熟,应用广泛、能耗低[143～146]
		GV 无毒脱碳	K_2CO_3＋氨基乙酸	$p=1.6\sim2.8MPa$	$CO_2=0.1\%\sim0.4\%$	吸收能力低,热耗大,净化度不高[133,147,148]
		复合活化碳酸钾法	K_2CO_3＋硼酸 氨基酸二乙醇胺	$p=1.1\sim2.6MPa$ $t=70\sim105℃$	$CO_2<0.2\%$	南京化工研究院开发,成本低、能回收,高纯CO_2[133,141,146]
		SCCA 法	K_2CO_3＋ 二乙醇三胺	$p=1.5\sim2.6MPa$	$CO_2<0.1\%$	国内开发[149,150]生产能力较 GV 法提高 34%～105%,能耗降低 30%
		空间位阻胺法	K_2CO_3＋ 空间位阻胺			同时脱 CO_2、H_2S[131,144,151,152],吸收能力比其它热钾碱法高 50%,能耗较 GV 法降低 40%
	醇胺法	BV 钾碱法	K_2CO_3＋ KBO_2＋胺、 硼酸盐、钒酸盐	$p=1.0MPa$ $t=80\sim110℃$	$CO_2<0.5\%$	20 世纪 80 年代华东化工学院开发,较环丁砜-乙醇胺法蒸汽耗量减少 1/3,溶剂无损失,防腐性好[153,154]
		一乙醇胺 MEA (Girbotol)法	一乙醇胺水溶液			20 世纪 50 年代开发,工艺成熟,能耗低、设备小[133,155,156]
		MDEA 法	N-甲基二乙醇胺＋水(MDEA)		$CO_2<5\times10^{-6}$	能耗最低,操作投资费均低[157～160]
		氨吸收法	氨水		$CO_2<0.2\%$	用于碳酸氢铵生产[161]
		NaOH 法	NaOH＋水			用于小规模处理[161]
物理化学吸收	砜-胺法		环丁砜＋烷醇 胺＋水	$p=1.3\sim3.2MPa$	$CO_2<0.1\%$ $H_2S<1\times10^{-6}$	能耗高有腐蚀性[133,162]
	常温甲醇(Amisol)法		甲醇＋烷醇胺	中低压	$CO_2<5\times10^{-6}$ $H_2S<0.1\times10^{-6}$	溶剂损耗大,应用较少[163,164]

有关脱碳过程的技术经济评价及选择参见文献 [5, 134, 141]。

1.8.2.2 典型工艺过程及设备设计

(1) 一乙醇胺法

一乙醇胺 MEA 吸收 CO_2 时发生反应，可表示为

$$2HOCH_2CH_2NH_2+CO_2+H_2O \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$

$$HOCH_2CH_2NH_2+CO_2+H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2NH_3HCO_3$$

此外，CO_2 也可与一乙醇胺生成氨基甲酸盐。这些反应都是可逆的，其平衡与溶液的温度及 CO_2 分压有关。

通常采用含 15%～20%（质量）一乙醇胺的水溶液与原料气在吸收塔内逆流接触，吸收液离开吸收塔后，与再生塔来的贫液进行换热，然后进入再生塔，溶液经加热，并由蒸汽汽提，解吸出 CO_2。

早期一乙醇胺法应用3mol/L的MEA水溶液，其主要优点为：①一乙醇胺溶液对CO_2的吸收能力高，对原料气中其它组分的吸收能力低；②一乙醇胺对CO_2的吸收速率高；③解吸较彻底，贫液中CO_2含量可低于500μL/L。因此，在合成氨厂应用时，吸收过程中溶液的循环量较低，动力消耗也小。主要缺点是再生需要的热能较大，同时对碳钢的热交换设备腐蚀严重。由于新的抗腐蚀剂的应用，已可使MEA的浓度提高至5mol/L。

吸收过程主要应用填料塔，这是一个伴有化学反应的非等温吸收过程，涉及化学平衡、相平衡、质量和热量的传递，文献［168］介绍了一乙醇胺吸收CO_2与H_2S的计算。

① 气液平衡模型。H_2S-CO_2-MEA-H_2O体系中H_2S和CO_2的平衡溶解度数学模型如下[168]。

$$c_{H^+}^3-\frac{K_3 p_{CO_2}}{BH_{CO_2}}c_{H^+}^2-\frac{K_1K_3p_{CO_2}}{K_2H_{CO_2}}c_{H^+}-\frac{K_1K_3K_4p_{CO_2}p_{H_2S}}{K_2BH_{CO_2}H_{H_2S}}=0 \tag{1-326}$$

$$p_{H_2S}=\frac{AH_{H_2S}c_{H^+}}{K_4} \tag{1-327}$$

$$K_1K_3^2p_{CO_2}^2+(c_{MEA}K_1K_3H_{CO_2}c_{H^+}+K_1K_2K_3H_{CO_2}c_{H^+}-K_1K_3BH_{CO_2}c_{H^+}+K_2K_3H_{CO_2}c_{H^+}^2)p_{CO_2}-(K_1K_2BH_{CO_2}^2c_{H^+}^2+BK_2H_{CO_2}^2c_{H^+}^3)=0 \tag{1-328}$$

式中
$$A=c_{MEA}\alpha_{H_2S}-\frac{p_{H_2S}}{H_{H_2S}} \tag{1-329}$$

$$B=c_{MEA}\alpha_{CO_2}-\frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2}} \tag{1-330}$$

c_{H^+}，c_{MEA}分别为氢离子浓度，kmol/m³；

$p_{CO_2}=H_{CO_2}c_{CO_2}$

$p_{H_2S}=H_{H_2S}c_{H_2S}$

H，p分别为亨利系数mmHg/(kmol/m³)，分压mmHg；

K_1——MEA的离解常数，kmol/m³；

$$RNH_3^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + RNH_2 \quad (\text{R代表}C_2H_4OH)$$

K_2——氨基甲醇盐的离解常数，kmol/m³；

$$RNHCOO^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} RNH_2 + HCO_3^-$$

K_3——CO_2的离解常数（Ⅰ级），kmol/m³；

$$CO_2 + H_2O \overset{K_3}{\rightleftharpoons} H^+ + HCO_3^-$$

K_4——H_2S的离解常数（Ⅰ级），kmol/m³；

$$H_2S \overset{K_4}{\rightleftharpoons} H^+ + HS^-$$

K_1～K_4、H_{CO_2}、H_{H_2S}与温度的关系如下式

$$\underset{(H_i)}{K_i}=\exp\left(A+\frac{B}{T}+\frac{C}{T^2}+\frac{D}{T^3}+\frac{E}{T^4}\right) \tag{1-331}$$

A、B、C、D、E为常数，见表1-66。

α_{H_2S}、α_{CO_2}分别为液相中酸气负荷，kmol/kmol胺。联解式(1-326)～式(1-330)即可求出工况下的α_{H_2S}、α_{CO_2}及c_{H^+}，并以此确定吸收的气液比G/L，吸收塔底α_{H_2S}、α_{CO_2}的实际值可取理论值的70%；加上由于MEA与H_2S、CO_2的反应热较高；再生贫液中仍残留有一

定的α_{H_2S}、α_{CO_2}，应予扣除，因此实际的G/L相应要减小些。

表 1-66　式(1-331) 中常数表

项　目	A	$B\times10^{-4}$	$C\times10^{-8}$	$D\times10^{-11}$	$E\times10^{-13}$
K_1	−3.3636	−1.0532	0	0	0
K_2	6.69425	−0.55635	0	0	0
K_3	−241.818	53.6835	−4.8123	1.94	−2.96445
K_4	39.5554	−17.7822	1.843	−0.8541	−1.4292
H_{H_2S}	104.518	−24.6254	2.3903	−1.019	1.59734
H_{CO_2}	22.2819	−2.4895	0.2240	−0.09092	0.12601

工况下的α，决定了塔底富液的温度和循环量。

② H_2S、CO_2与MEA的反应动力学。CO_2与MEA的反应可表达如下。

$$CO_2+RNH_2 \overset{k_2}{\rightleftharpoons} H^+ + RNHCOO^- \quad \text{快反应}$$

$$H^+ + RNH_2 \rightleftharpoons RNH_2H^+ \quad \text{质子反应}$$

$$CO_2+2RNH_2 \longrightarrow RNHCOO^- + RNH_2H^+$$

以上反应一般可视为快速的二级反应，其总反应速率常数k_{OV}，$m^3/(kmol\cdot s)$，为

$$k_{OV}=k_0+k_{OH^-}c_{OH^-}+k_2$$

$$\lg k_2=10.99-2152/T \tag{1-332}$$

$$\lg k_{OH^-}=13.635-2895/T;(T\ \text{单位为 K}) \tag{1-333}$$

其无量纲吸收准数为

$$H\alpha=\sqrt{M}=(D_{cL}k_{OV})^{12}/k_L \tag{1-334}$$

式中　k_0——CO_2和水的反应速率常数，1/s；

k_{OH^-}——CO_2和OH^-的反应速率常数，$m^3/(kmol\cdot s)$；

D_{cL}——CO_2在液相的扩散系数，m^2/s。

在MEA工业吸收塔中，MEA与CO_2的快速二级反应视具体情况可简化为不同的反应模式。

a. 吸收塔下段。此处CO_2分压高，而游离的醇胺浓度已大幅下降，如满足$\sqrt{M}>10E_\infty$，这时CO_2的化学吸收增强因子可用$E=1+cd$表示。

b. 吸收塔上段。因CO_2分压已很低，游离醇胺较高，胺的扩散大于反应消耗，近似地可认为膜内胺浓度是常量，如能满足$E_\infty>2\sqrt{M}$，则可简化为拟一级反应，其化学增强因子$E=\sqrt{M}/\tanh\sqrt{M}$。

MEA吸收CO_2的k_{OV}很大，φ总能大于3，此时$\tanh\sqrt{M}\rightarrow1$，在液膜中快速地完成反应，此时$E_{CO_2}\approx H\alpha=\sqrt{M}$。

c. 吸收塔的中段。此时可能出现过渡阶段，即$\frac{1}{2}E_\infty<\sqrt{M}<10E_\infty$

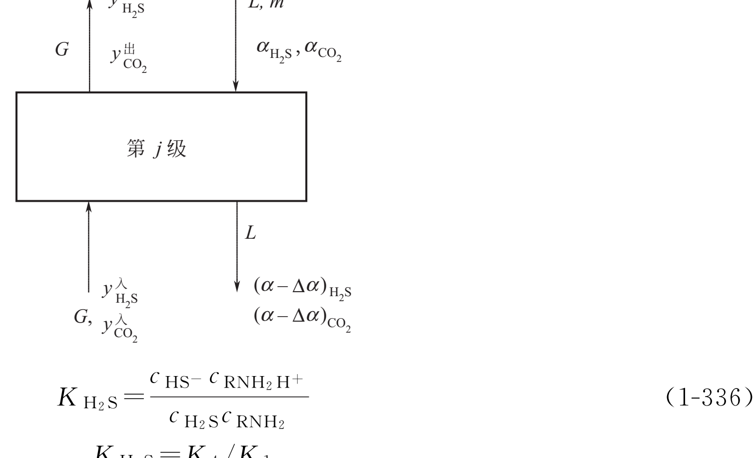
此时为二级反应

$$E=\frac{\sqrt{M(E_\infty-E)/(E_\infty-1)}}{\tanh\sqrt{M(E_\infty-E)/(E_\infty-1)}} \tag{1-335}$$

由计算得出，此情况下，$E_{CO_2}\approx0.75E_\infty$。

H_2S与MEA的反应动力学

H_2S与MEA反应是只涉及质子转移的瞬间反应，在接近界面处极窄的液膜中迅速完成反应，且在液相中建立起如下平衡



$$K_{H_2S}=\frac{c_{HS^-}c_{RNH_2H^+}}{c_{H_2S}c_{RNH_2}} \tag{1-336}$$

由有关平衡知 $K_{H_2S}=K_4/K_1$

可计算得H_2S吸收的增强因子为

$$E_{H_2S}=1+\frac{D_{MEA,L}}{D_{H_2S,L}}\frac{X_{H_2S}-\alpha_{H_2S}}{c^{i}_{H_2S}-c^{L}_{H_2S}} \tag{1-337}$$

式中 D——扩散系数，m^2/s；

X——界面上的酸气负荷，$kmolH_2S/kmol$ 胺；

c——浓度，$kmol/m^3$；

i，L——分别代表界面与液相。

③ H_2S，CO_2 在MEA水溶液中的吸收速率。H_2S的传质速率 N_{H_2S}，$kmol/(m^2\cdot s)$

$$N_{H_2S}=K_{G,H_2S}(p_{H_2S}-p^{*}_{H_2S})=k_G(p_{H_2S}-p^{i}_{H_2S})$$
$$=k_{L,H_2S}(c^{i}_{H_2S}-c^{L}_{H_2S})E_{H_2S} \tag{1-338}$$

CO_2 的传质速率 N_{CO_2} 与之相似。

$$K_{OG}=\left(\frac{1}{k_G}+\frac{H}{Ek_L}\right)^{-1} \tag{1-339}$$

液膜内作用掉的H_2S和CO_2应等于消耗掉的胺

$$\left(c^{L}_{MEA}-c^{i}_{MEA}\right)=\frac{D^{L}_{H_2S}}{D^{L}_{MEA}}(E_{H_2S}-1)(c^{i}_{H_2S}-c^{L}_{H_2S})+2\frac{D^{L}_{CO_2}}{D^{L}_{MEA}}(E_{CO_2}-1)(c^{i}_{CO_2}-c^{L}_{CO_2}) \tag{1-340}$$

建立以上各式可求 N_{H_2S}、N_{CO_2}。

④ 物料平衡。对某一板（或一段填料），物料平衡如下所示：

气相物料平衡式为

$$G\left(\frac{y^{入}_{H_2S}}{1-y^{入}_{H_2S}-y^{入}_{CO_2}}-\frac{y^{出}_{H_2S}}{1-y^{出}_{H_2S}-y^{出}_{CO_2}}\right)=aN_{H_2S} \tag{1-341}$$

CO_2 的物料衡算式与上式相似。

式中 a——某板或某段填料所能提供的有效传质表面积，m^2；

G——惰性气流量，$kmol/(m^2$ 塔截面$\cdot s)$。

液相物料平衡

$$Lc_m(\Delta\alpha_{H_2S}+\Delta\alpha_{CO_2})=a(N_{H_2S}+2N_{CO_2}) \tag{1-342}$$

式中　c_m——醇胺浓度，$kmol/m^3$。

⑤ 热平衡。按绝热吸收处理，即气体吸收热全部用来使液相升温及气相带走显热，H_2S 和 CO_2 的反应热见表 1-67。

表 1-67　H_2S、CO_2 和醇胺的反应热 ΔH　　mJ/kmol

醇　　胺	ΔH_{H_2S}	ΔH_{CO_2}
一乙醇胺	36.48～64.88	60.70～92.09
二乙醇胺	43.95	69.91～80.79
甲基二乙醇胺	41.02～42.7	57.35～66.98

热平衡式为

$$Lc_m(\Delta H_{CO_2}\alpha_{CO_2}+\Delta H_{H_2S}\alpha_{H_2S})=G\Delta I+\Delta T_V+L\rho c_p\Delta T_L \tag{1-343}$$

$\rho c_p\approx1000$，则塔底富液温升 ΔT_L 为

$$\Delta T_L=c_m(\Delta H_{CO_2}\alpha_{CO_2}+\Delta H_{H_2S}\alpha_{H_2S})/1000-G/L(\Delta I\Delta T_V/1000) \tag{1-344}$$

⑥ 逐板计算程序。以平衡溶解度及逐板的 H_2S，CO_2 反应平衡常数这两个关联方程为计算基础，再串入一系列反应速率常数、吸收反应速率、物料平衡、热平衡等关联式来逐板解出；沿塔高每板（每段填料）的气、液相组成及温度分布，当出现气相中 H_2S 含量满足规定要求时，该板（填料高）即为净化所需。

程序框图见图 1-82，计算结果与文献值相符。

(2) 本菲尔法

① 过程原理

用碳酸钾水溶液吸收 CO_2 时生成了碳酸氢钾，其反应如下

$$\begin{array}{l} CO_2(G) \\ \quad\Updownarrow \\ CO_2(L)+K_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons 2KHCO_3+Q \end{array}$$

这是一个可逆反应，而反应的进行与气液平衡和化学平衡有关。由此可见，碳酸钾在吸收时生成了碳酸氢钾，在减压加热时又放出 CO_2，重新再生成碳酸钾，因而可以循环使用。为了提高化学吸收速度，吸收在较高的温度（90～110℃）下进行，因此吸收与再生的温度基本相近，使流程简化，同时提高了碳酸钾的浓度，增强了吸收能力，降低了再生能耗。

② 工艺流程[143]

热碳酸钾法可以在填料塔或板式塔中进行，使气体与吸收液逆流接触。

图 1-83 为单级吸收过程，可使 CO_2 脱除至 1%，吸收与解吸的温度基本接近，贫液与富液没有热交换。

图 1-84 为分级吸收过程，即两段吸收一段再生过程，CO_2 可净化至 0.1%，再生之后的贫液大部分（约占总量的 60%～70%）不经冷却，送至吸收塔中部，其余少部分经换热冷却后送至塔顶。由于溶液中的平衡分压降低，所以 CO_2 的净化度提高。

图 1-85 为两段吸收两段再生过程，CO_2 可净化至 0.05%。再生溶液分两股离开再生塔，大部分（总量的 60%～85%）以部分再生状态，从再生塔中部经泵送至吸收塔中部，少部分在再生塔底经进一步再生后，由塔底抽出，经冷却器进入吸收塔顶部。

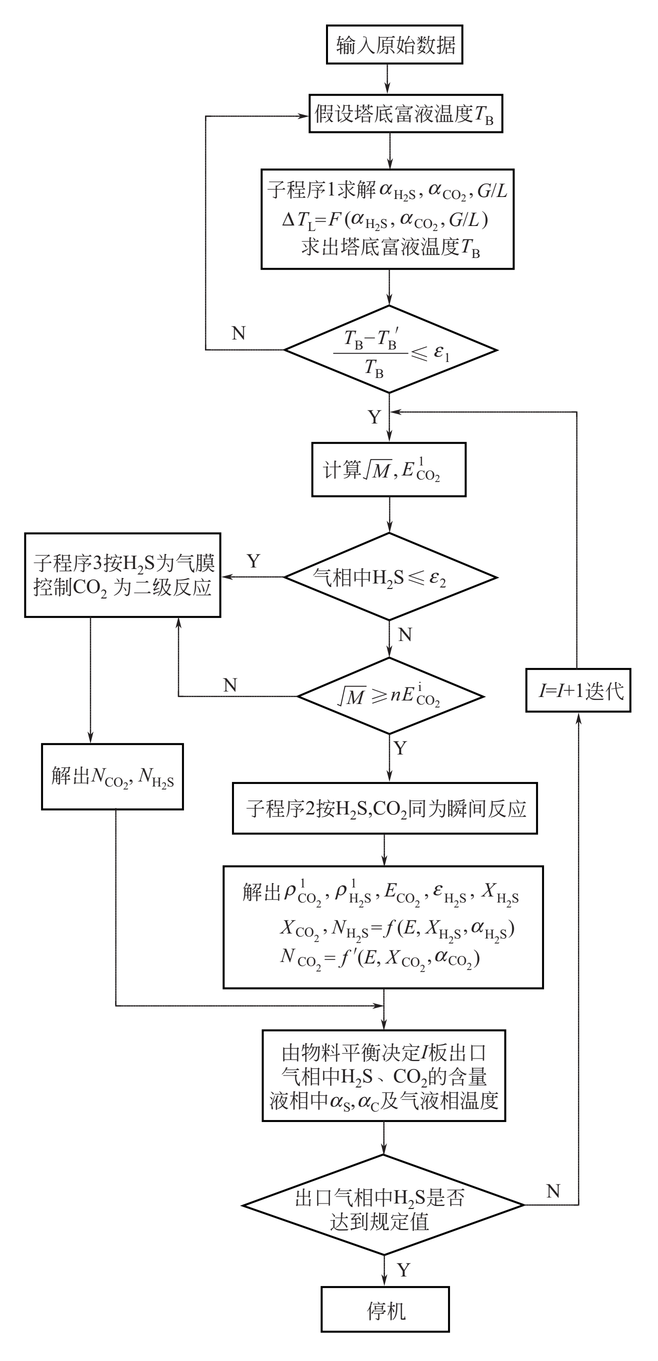


图 1-82　逐板计算程序框图

图 1-86 为本菲尔法高净化过程，应用两个独立的溶液循环系统，两个吸收塔和两个再生器，进行两级吸收与再生。

图 1-87 为各种不同工艺流程的净化度，其关键参数是酸性气体的分压。

③ 费用估计

图 1-88 为各种不同工艺流程脱碳的投资费用估算（以 1983 年计），图中本菲尔法包括单级、分级、两级脱碳工艺流程，其总投资约为 600 万美元，当规模增大时，其投资费可乘以规

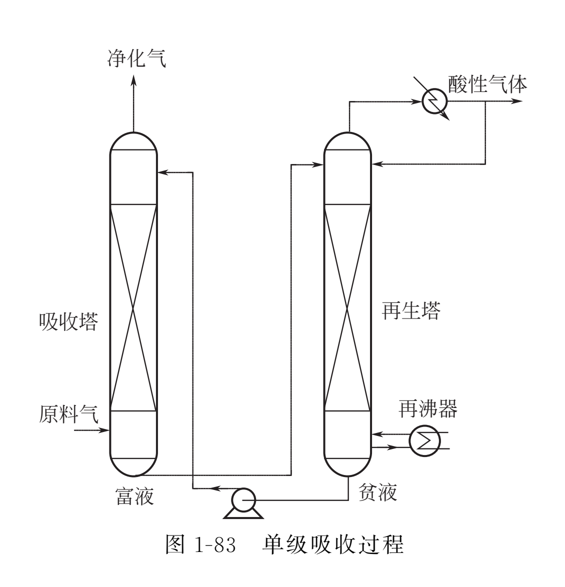


图 1-83　单级吸收过程

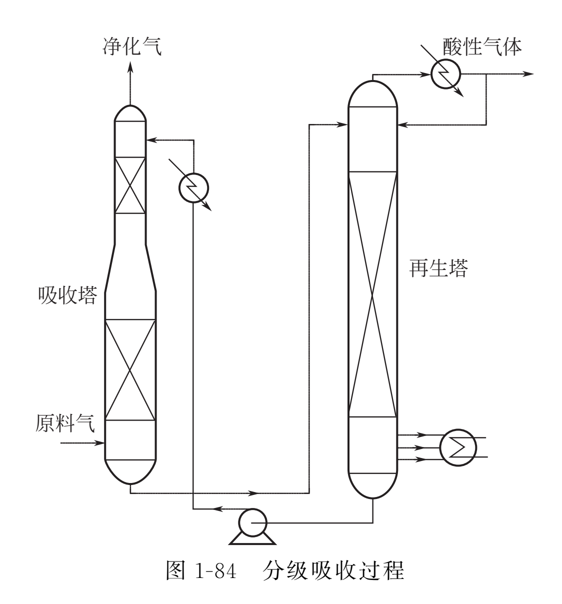


图 1-84　分级吸收过程

图 1-85　两段吸收及两段再生过程

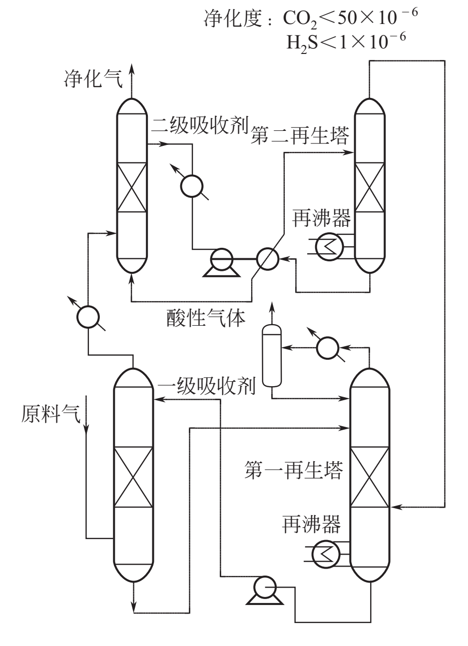


图 1-86　本菲尔法高净化过程

模比的 0.7 次方估算。

④ 模拟计算[164]

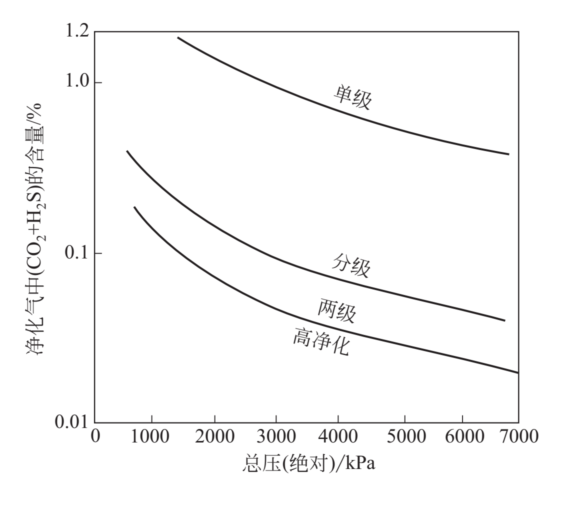
在我国大型合成氨工厂中，引进的装置中有 10 套应用本菲尔法脱除二氧化碳。因此，开发本菲尔法脱除二氧化碳的吸收塔及再生塔的模拟计算有重要现实意义。

a. 反应原理及物性数据

（a）将热钾碱吸收 CO_2 过程视为拟一级反应。

（b）本菲尔溶液组分为 K_2CO_3 含量 25%～30%，催化剂二乙醇胺含量 2.5%～3.0%，缓蚀剂为偏钒酸盐（MVO_3），V_2O_5 用量一般为 0.5%～0.6%。

（c）本菲尔溶液上 CO_2 的分压与氧化钾浓度及修正碳化度有关。



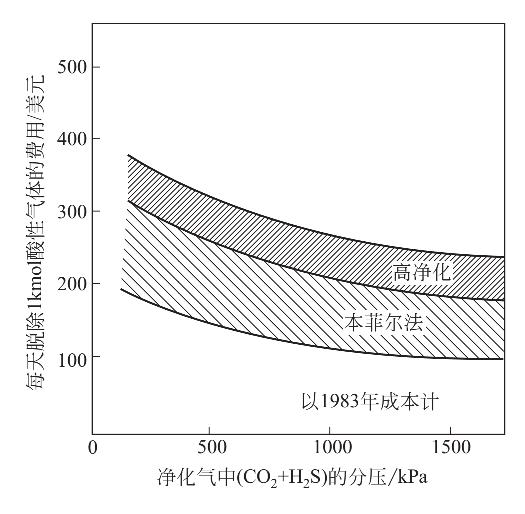


图 1-87　各工艺流程的净化度

图 1-88　投资费用估计

（d）溶液的物性，包括密度ρ_L、热容 c_{pL}、热导率 λ_L、黏度及表面张力，由有关文献中查得的经验方程式计算。

b. 吸收塔基本方程式

对吸收塔可列出：（a）CO_2 传质方程；（b）水蒸气传质方程；（c）气液间的传热方程；（d）压力降方程；（e）CO_2 物料衡算方程；（f）总物料衡算方程；（g）热量衡算方程。其中填料塔压降计算方法，由于计算值与实测值差距较大，采用单位高度的压力损失系数 φ_p 表示。填料塔的热损失 Q_L 也用一个单位高度的热量损失系数表达。因此，将上述方程整理可得

(a) $$\frac{dy_{CO_2}}{dZ}=-\frac{K_GaA}{G_I}(p_{CO_2}-p_{CO_2,e})$$

(b) $$\frac{dy_{H_2O}}{dZ}=-\frac{K_WaA}{G_I}(p_{H_2O}-p_{H_2O,e})$$

(c) $$\frac{dL}{dZ}=M_{CO_2}G\frac{dy_{CO_2}}{dZ}+M_{H_2O}G\frac{dy_{H_2O}}{dZ}$$

(d) $$\frac{dF_c}{dZ}=\frac{G}{N_{K_2O}}\frac{dy_{CO_2}}{dZ}$$

(e) $$\frac{dT_G}{dZ}=-\frac{K_haA}{c_{pG}}(T_G-T_L)$$

(f) $$\frac{dT_L}{dZ}=(Gc_{pG}\frac{dT_G}{dZ}+\Delta H_{CO_2}G_I\frac{dy_{CO_2}}{dZ}+\Delta H_{H_2O}G_I\frac{dy_{H_2O}}{dZ}-Q_L)/(Lc_{pL})$$

(g) $$\frac{dp}{dZ}=\varphi_p$$

式中　y_{CO_2}，y_{H_2O}——气体中 CO_2 和水蒸气的摩尔分数；

p_{CO_2}，p_{H_2O}——CO_2 和水蒸气的分压，MPa；

$p_{CO_2,e}$，$p_{H_2O,e}$——与液体相对应的 CO_2、H_2O 平衡分压，MPa；

K_Ga，K_Wa——CO_2 和 H_2O 的传质速率系数，kmol/(m^3·h·MPa)；

K_h——气液相的传热系数，kJ/(m^2·h·℃)；

A——塔的横截面积，m^2；

a——填料的比表面积，m^2/m^3；

G，G_I——气体总流量和惰性气体总流量，kmol/h；

N_{K_2O}——本菲尔溶液总钾量，kmol/h；

M_{CO_2}，M_{H_2O}——分别为 CO_2 和 H_2O 的分子量；

ΔH_{CO_2}，ΔH_{H_2O}——CO_2 和碳酸钾的反应热及水蒸气的冷凝热，kJ/kmol；

Q_L——热损失，kJ/h；

T_G，T_L——气相和液相的温度，℃；

L——液体流量，kg/h；

F_c——溶液中碳酸钾的表观碳化度。

c. 计算框图

吸收塔计算框图如图 1-89 所示。框中各子块如下。

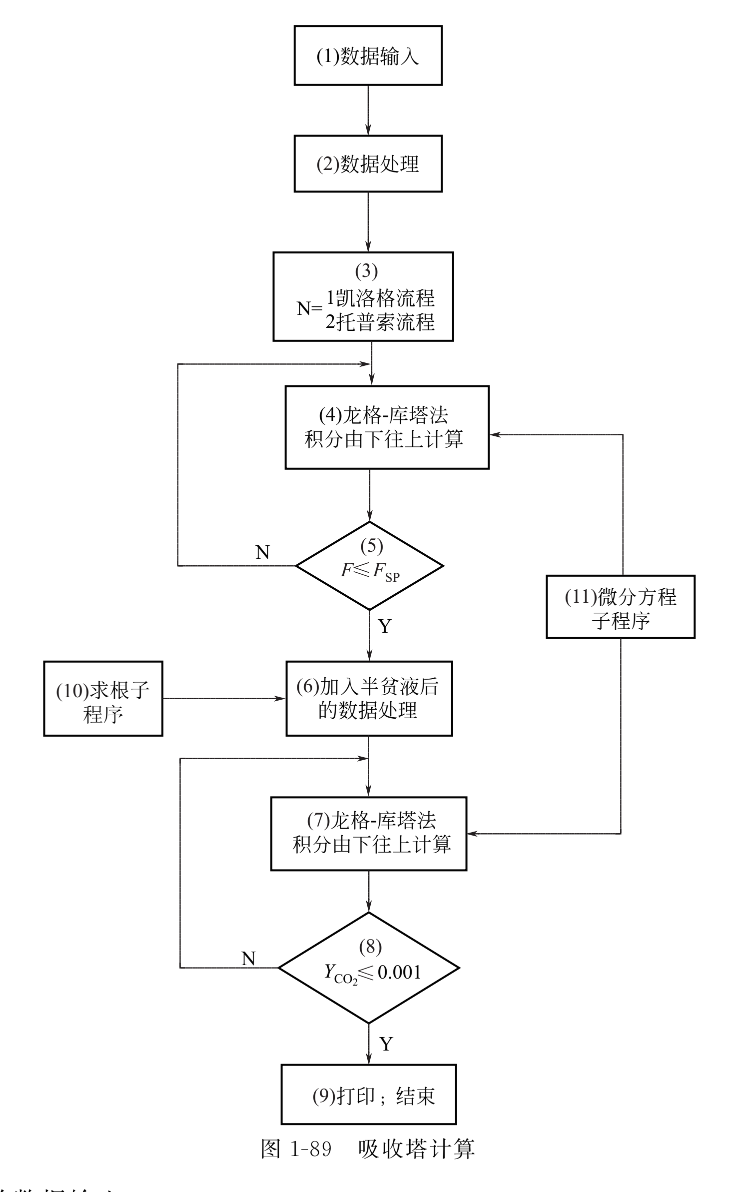


图 1-89　吸收塔计算

子块 1：原始数据输入。

子块 2：必要的数据处理。例如通过物料、热量衡算，由给定的工艺数据计算过程中的未知数据（流量、温度等）。

子块 3：流程及设备型式的选择。

子块 4：由下向上用龙格-库塔法对下塔进行计算。

子块 5：判断子块，$F_S \leqslant F_{Sp}$（F_{Sp}为半贫液和出上塔溶液的混合碳化度），记下计算的下塔塔高。

子块 6：上塔数据处理，根据下塔计算的出口气体温度和组成，对上塔进行物料和热量衡算，确定上塔流出液的温度和碳化度。

子块 7：由下而上用龙格-库塔法对上塔进行计算。

子块 8：判断子块，出口气体是否满足工艺要求的净化度，达到要求后记下计算的塔高。

子块 9：打印子块，将所需数据打印出来。

子块 10：求根子块。

子块 11：k 个微分方程子块。

根据国内生产的工程数据

结构参数：下塔直径 D_1＝3.5m；上塔直径 D_2＝2.6m；下塔填料，50.8mm 鲍尔环；上塔填料，38.1mm 鲍尔环。

进口气体：流量 6696.68kmol/h、T_G 127℃，p_G2.847MPa；进口气体组成（摩尔分数）：$H_2$0.5293，$N_2$0.1709，CO_2 0.2012，CO 0.0046，CH_4 0.0023，Ar 0.0022，H_2O 0.00895；净化气 CO_2 含量为 0.1%；本菲尔溶液中的碳酸钾质量分数为 c_L＝27%，二乙醇胺（DEA）c_A＝3%；贫液碳化度 F_P＝0.25；半贫液碳化度 F_S＝0.42，富液碳化度 F_R＝0.83；半贫液 L_S 与贫液 L_P 之比为 3，贫液进口温度 T_P 为 71℃，半贫液进口温度 T_S 为 113℃；经物料衡算得 L_P＝312.5m^3/h，L_S＝937.5m^3/h，T_R 为 117.2℃。

上述数据经计算，结果如表 1-68 所示。

表 1-68 凯洛格流程吸收塔中气液各变量沿塔高的分布

下塔计算结果(由下往上计算)											
Z /m	y_{CO_2}	y_{H_2O}	F_0	T_G /℃	L /(kg/h)	T_L /℃	p /MPa	p_{CO_2} /MPa	p_{e,CO_2} /MPa	p_{H_2O} /MPa	p_{e,H_2O} /MPa
0.00	0.2012	0.0895	0.8300	127.00	1652350	117.20	2.8465	0.55446	0.24606	0.24664	0.11273
1.00	0.1827	0.0479	0.7560	117.16	1637212	112.92	2.8455	0.50333	0.14784	0.13194	0.10440
2.00	0.1537	0.0398	0.6809	112.73	1626297	110.80	2.8450	0.42326	0.09197	0.10958	0.10326
3.00	0.1244	0.0384	0.6137	110.41	1617225	109.28	2.8445	0.34254	0.06022	0.10563	0.10316
4.00	0.0977	0.0380	0.5569	108.85	1609658	108.05	2.8440	0.26911	0.04153	0.10473	0.10306
5.00	0.0746	0.0379	0.5104	107.67	1603458	107.05	2.8435	0.20523	0.03009	0.10422	0.10286
6.00	0.0550	0.0377	0.4729	106.73	1598473	106.25	2.8430	0.15134	0.2284	0.10372	0.10261
7.00	0.0391	0.0375	0.4436	105.98	1594566	105.62	2.8425	0.10746	0.01817	0.10323	0.10235
8.00	0.0267	0.0374	0.4216	105.41	1591635	105.15	2.8420	0.07353	0.01516	0.10279	0.10212
9.00	0.0179	0.0372	0.4062	105.00	1589574	104.81	2.8415	0.04915	0.01328	0.10241	0.10194
9.70	0.0135	0.0372	0.3987	104.79	1588569	104.65	2.8410	0.03711	0.01242	0.10219	0.1017

续表

上塔计算结果(由下往上计算)											
Z /m	y_{CO_2}	y_{H_2O}	F_0	T_G /℃	L /(kg/h)	T_L /℃	p /MPa	p_{CO_2} /MPa	p_{e,CO_2} /MPa	p_{H_2O} /MPa	p_{e,H_2O} /MPa
0.00	0.0135	0.0372	0.3346	104.79	418504	80.96	2.8405	0.03711	0.00152	0.10219	0.04223
1.00	0.0108	0.0149	0.3145	84.29	415803	74.53	2.8394	0.02964	0.00084	0.04094	0.03247
2.00	0.0085	0.0115	0.2989	76.37	414996	72.80	2.8389	0.02328	0.00051	0.03173	0.03019
3.00	0.0066	0.0108	0.2867	73.46	414532	72.13	2.8384	0.01816	0.00033	0.02979	0.02934
4.00	0.0051	0.0106	0.2770	72.34	414192	71.78	2.8379	0.01409	0.00023	0.02911	0.02890
5.00	0.0040	0.0105	0.2693	71.83	413930	71.56	2.8374	0.01087	0.00017	0.02876	0.02864
6.00	0.0030	0.0104	0.2633	71.56	413727	71.40	2.8369	0.00836	0.00013	0.02853	0.02845
7.00	0.0023	0.0103	0.2587	71.39	413570	71.29	2.8362	0.00639	0.00010	0.02836	0.02830
8.00	0.0018	0.0103	0.2551	71.28	413449	71.20	2.8354	0.00488	0.00008	0.02824	0.02819
9.00	0.0014	0.0103	0.2524	71.19	413356	71.13	2.8348	0.00372	0.00007	0.02815	0.02811
10.00	0.0010	0.0102	0.2503	71.12	413285	71.08	2.8344	0.00283	0.00006	0.02808	0.02805

由此可见，二氧化碳的吸收主要由下塔完成，占二氧化碳总吸收量的 95%，上塔的吸收量仅为 5%左右，但上、下塔的填料高度却差不多。因此，下塔是将二氧化碳吸收，上塔是保证净化气的质量。

再生塔的方程组、计算框图及计算结果从略。

1.8.2.3 H_2S 的脱除

工业气流中的 H_2S 及有机硫（包括 COS、CS_2、RSH、RSR 等）危害人的健康，使催化剂中毒，腐蚀设备管道，必须脱除。而且脱除之硫化物可回收制硫黄。脱 H_2S 方法可分为两大类：一为干法（如用活性炭、氧化物、分子筛等吸附或与硫化物反应）；另一为湿法，即溶剂吸收法，包括物理吸收（吸收剂为碳酸丙烯酯、*N*-甲基吡咯烷酮、甲醇等），化学吸收（吸收剂为各种醇胺、氨水、Na_2CO_3 及各种添加剂等），物理化学吸收（环丁砜、甲基二乙醇胺 MDEA、甲醇加 DEA 等）。有关脱 H_2S 的工艺见参阅文献［169～171］。

用于脱除 H_2S 的吸收塔和解吸塔，可用板式塔或填料塔。由于脱除 H_2S 的过程无论是物理吸收还是化学吸收，都属于气膜控制系统，因而塔的工艺设计比较简单，其计算见本章第 6 节，例 1-17 及例 1-20。

1.8.3 SO_2 的脱除

1.8.3.1 SO_2 脱除方法

燃烧煤产生的烟气、硫酸厂的尾气均含 SO_2 0.1%～0.5%，SO_2 的排放严重污染了大气，危害人体健康，产生酸雨，影响农作物，排放时必须将其脱除，使 SO_2 含量降至 $60\mu g/m^3$ 以下。

气体脱硫方法大致可分为两大类：

① 湿法，以液体吸收剂吸收气体中的 SO_2；

② 干法，以粉粒状吸收剂、吸附剂或催化剂以除去 SO_2。

湿法脱硫工艺应用最多，以其吸收剂不同分为：

① 石灰/石灰石-石膏法，以 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 悬浮液吸收 SO_2；

② 氨法，以液氨、氨水或 NH_4HCO_3 吸收 SO_2；

③ 碱式硫酸铝法，以碱性硫酸铝水溶液吸收 SO_2；

④ 碱法，以 NaOH、Na_2CO_3 水溶液吸收；

⑤ 氧化镁法，MgO 浆液吸收 SO_2。

世界上，电厂烟气脱硫最成熟的方法是石灰/石灰石-石膏法。有关各种脱 SO_2 方法的介绍及评价见参见文献［169～185］。此处仅简介其中的氨法。

1.8.3.2 氨法脱 SO_2 的化学反应过程

氨法吸收 SO_2 的主要反应如下

$$NH_3+H_2O+SO_2 \longrightarrow NH_4HSO_3$$

$$2NH_3+H_2O+SO_2 \longrightarrow (NH_4)_2SO_3$$

亚硫酸铵对 SO_2 有更好的吸收能力，它是氨法中主要吸收剂。

$$(NH_4)_2SO_3+SO_2+H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_3$$

因此，氨法实质上是以循环的（$NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3 水溶液吸收 SO_2 的过程，随着亚硫酸氢铵比例的增大，吸收能力降低，须补充氨源（液氨、氨水或碳酸氢铵），将亚硫酸氢铵转化成亚硫酸铵。

$$NH_4HSO_3+NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_3$$

对于低浓度 SO_2 吸收时，pH 范围一般为 4～6。烟气中 O_2 及 CO_2 的浓度均较高，由于氨及烟气中铁、钴等金属离子的存在，在吸收过程中将会使部分亚硫酸铵氧化成硫酸铵，通常氧化量为 5%～15%。而 CO_2 一般不会影响 SO_2 的吸收。

亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液与硫酸混合后，送至解吸塔解吸出含水蒸气的 SO_2。

$$(NH_4)_2SO_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+SO_2+H_2O$$

$$2NH_4HSO_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+2SO_2+2H_2O$$

解吸温度一般为 60～70℃。

1.8.3.3 气液平衡

对（$NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3-H_2O 体系，设

C——溶液中亚盐形成的 NH_3 总浓度，$molNH_3/(100molH_2O)$；

S——溶液中 SO_2 总浓度，$molSO_2/(100molH_2O)$；

A——溶液中硫酸铵浓度，$molSO_4^{2-}/(100molH_2O)$。

则对（$NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3 水溶液，$S/C=1.0$，说明溶液是 NH_4HSO_3 溶液；$S/C=0.5$，则为（$NH_4)_2SO_3$；若溶液中含有 75%亚硫酸氢铵（以 mol 计）和 25%亚硫酸铵，则 S/C 为 0.80。

由实验测得的平衡分压（kPa），可按下列关系式表达。

$$p_{SO_2}=0.133M\frac{(2S-C)^2}{C-S} \tag{1-345}$$

$$p_{NH_3}=0.133N\frac{C(C-S)}{2S-C} \tag{1-346}$$

$$p_{H_2O}=p^0_{H_2O}\left[\frac{100}{100+C+S}\right] \tag{1-347}$$

式中，$C-S$，相当于溶液中（$NH_4)_2SO_3$ 的含量，$mol/(100molH_2O)$；$2S-C$，相当于

溶液中 NH_4HSO_3 的含量，mol/(100molH_2O)；M、N 与吸收液组成有关，工业应用范围可认为仅与温度有关。

$$\lg M = 5.865 - \frac{2369}{T} \tag{1-348}$$

$$\lg N = 13.680 - \frac{4987}{T} \tag{1-349}$$

$p^0_{H_2O}$为相同温度下纯水的蒸汽压，kPa。

实际洗涤中，由于氧化作用而生成硫酸盐，因而导致氨的有效浓度降低，所以测出的 p_{SO_2} 比计算值要高。

$$p_{SO_2} = p_{SO_2(\text{计算})} \frac{C+A}{C} \tag{1-350}$$

1.8.3.4 热效应

氨法吸收过程是放热反应，对于硫酸厂尾气的吸收过程，由于制酸系统吸收塔出口尾气是完全干燥的，在亚硫酸铵-亚硫酸氢铵吸收 SO_2 时，吸收液中水分会绝热蒸发而降温，因此一般不作热量衡算，循环吸收液的温度一般为 25～35℃。但对烟气脱 SO_2 时，因锅炉出口的烟气温度约 140℃，经洗涤降温，烟气中的水分含量约为 10%，所以需要进行热量衡算。

参与反应各物质的生成热如表 1-69 所示。

表 1-69　各物质生成热

物质名称	$\Delta_r H_f^{\ominus}$/(kJ/kmol)	物质名称	$\Delta_r H_f^{\ominus}$/(kJ/kmol)
$(NH_4)_2SO_3$(L)	873785	SO_2(g)	288889
NH_4HSO_3(L)	750275	H_2O(L)	286880
$(NH_4)_2SO_3$(L)	1170210	NH_3(g)	46222

1.8.3.5 氨酸法的工艺流程

我国硫酸厂尾气含 SO_2 0.3%～0.5%，广泛应用氨酸法处理，其典型流程如图 1-90 所示[51]。

氨酸法主要由吸收、分解和中和三部分组成。吸收系统是由吸收塔和母液储槽所组成，低浓度的 SO_2 在吸收塔内与 $(NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3 吸收液接触，脱除 SO_2 的气体通过烟囱放空。母液的碱度较低，S/C 为 0.7～0.8，使循环系统的氨耗与分解系统的酸耗减少。由吸收塔取出的母液在混合槽中与酸作用进行分解反应，然后在解吸塔中用空气提出 SO_2。所用的酸可以为硫酸，也可以为磷酸。母液用硫酸分解，可制得硫酸铵，若用磷酸分解，可以去制取磷铵。

大型硫酸厂尾气处理一般采用两段氨法回收或三段氨法回收，经多段氨法回收后放空废气 SO_2 浓度约为 200×10^{-6}。主要工艺流程有：①泡沫塔两段氨法；②管道式复喷复挡两段氨法；③管道式复喷复挡三段氨法。图 1-91 为管道式复喷复挡两段氨法的工艺流程图。

1.8.3.6 工艺与设备设计参数

(1) 吸收液组分选择

大连制碱研究所测定了亚盐总浓度，S/C 对 SO_2 吸收的影响，结果如表 1-70 及图 1-92 所示[151]。

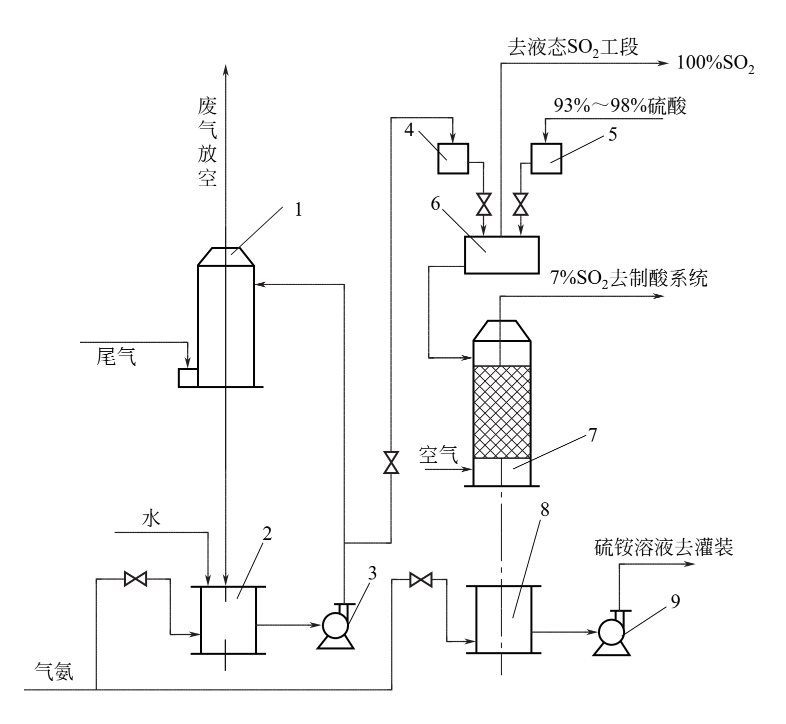


图 1-90 高酸度空气脱吸分解工艺流程

1—尾气回收塔；2—母液循环槽；3—母液循环泵；4—母液高位槽；
5—硫酸高位槽；6—混合槽；7—分解塔；8—中和槽；9—硫铵溶液泵

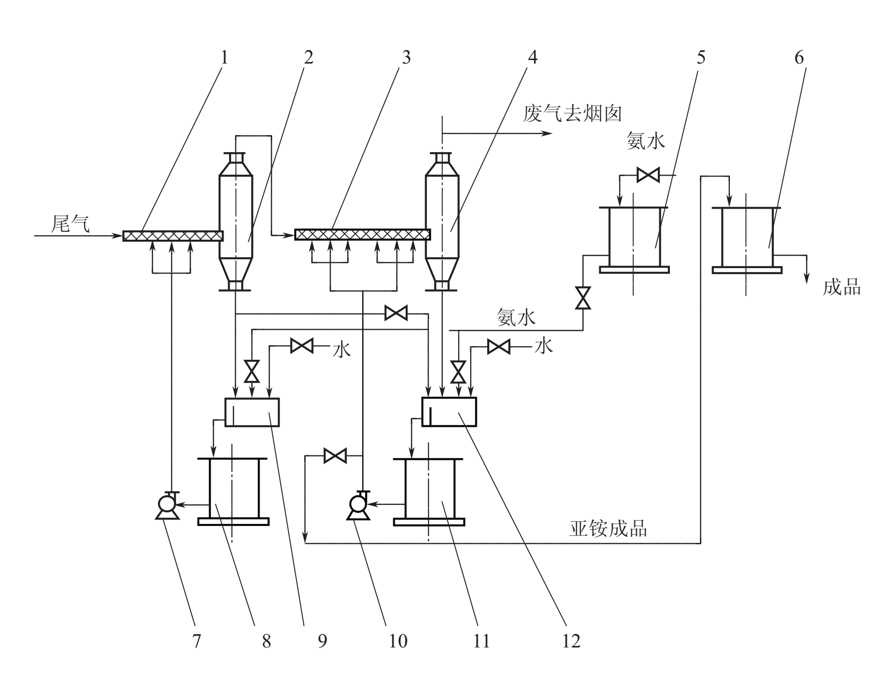


图 1-91 管道式复喷复挡两段氨法尾气回收流程

1—一级复喷吸收管；2—一级复挡除沫器；3—二级复喷吸收管；4—二级复挡除沫器；
5—氨水计量槽；6—亚铵成品计量槽；7—一级吸收循环泵；8—一级吸收循环槽；
9—一级吸收液封槽；10—二级吸收循环泵；11—二级吸收循环槽；12—二级吸收液封槽

表 1-70 三接硫循环母液不同总浓度、不同 S/C 值对吸收率影响的测定数据①

气相成分		回收率/%	吸收液温度/℃	溶液成分							
进口 SO_2/%	出口 SO_2/%			S/C	pH	密度/(g/cm^3)	NH_4HSO_3/(g/L)	$(NH_4)_2SO_3$/(g/L)	$(NH_4)_2SO_4$/(g/L)	C/($molNH_3$/100$molH_2O$)	E/[mol$(NH_4)_2SO_4$/100$molH_2O$]
0.622	0.0196	96.7	28	0.78	5.60	1.181	256.2	116.1	39	9.92	0.64
0.745	0.0295	96.2	27	0.82	5.45	1.183	271.1	88.7	50.6	9.18	0.83
0.735	0.0525	91.4	26	0.853	5.30	1.190	311.0	75.5	42.0	9.82	0.69
0.679	0.056	91.7	32	0.883	5.14	1.187	331.8	59.1	42.5	9.53	0.71
0.745	0.0275	96.4	30	0.822	5.42	1.192	293.4	95.1	49.9	10.13	0.95
0.735	0.049	93.3	26	0.845	5.30	1.202	330.8	86.5	36.8	10.54	0.61
0.576	0.016	97.8	28	0.752	5.80	1.199	250.0	143.3	60.3	11.05	1.01
0.719	0.0835	88.4	27	0.869	5.17	1.220	378.4	81.6	50.2	11.89	0.863
1.035	0.182	82.3	27	0.950	4.75	1.225	439.8	27.3	61.0	11.25	1.07
1.035	0.224	78.2	27	0.965	4.65	1.225	452.7	19.2	57.5	11.30	1.06
0.645	0.0364	94.5	30	0.77	5.64	1.214	286.2	143.2	59.0	12.05	1.01
0.665	0.043	91.7	30	0.803	5.30	1.221	325.6	123.4	55.4	12.25	0.95
0.608	0.0537	90.3	27	0.855	5.15	1.223	369.5	89.3	75.0	12.30	1.32
0.577	0.059	89.8	30	0.858	5.07	1.231	384.6	92.5	55.2	12.40	0.96
0.662	0.0873	86.8	28	0.898	5.24	1.231	427.2	63.7	59.6	12.71	1.06
0.742	0.149	80.0	25	0.915	4.87	1.231	441.8	53.1	46.1	12.43	0.81
0.644	0.0322	95.0	30	0.853	5.12	1.249	410.6	99.9	59.8	13.72	1.06
0.577	0.0456	91.9	30	0.845	5.18	1.256	414.3	109.7	81.5	14.60	1.49
0.740	0.043	94.2	35	0.828	5.50	1.276	454.2	140.6	62.6	17.66	1.18

① 吸收设备：三块板淋降板式泡沫塔。

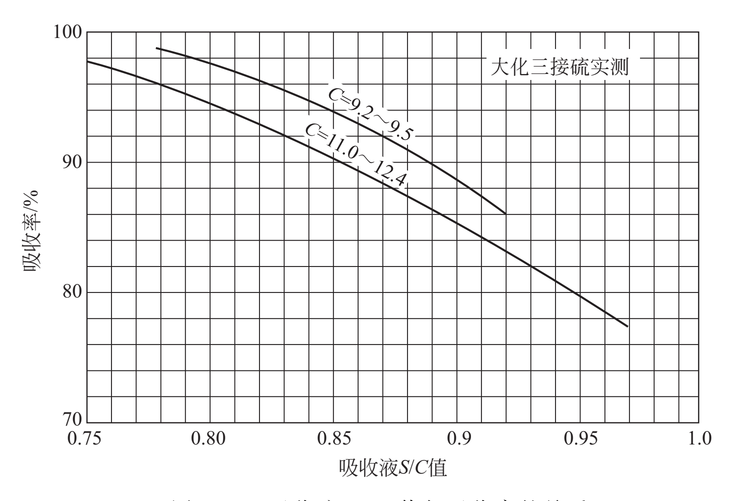


图 1-92 吸收液 S/C 值与吸收率的关系

由此可见，吸收率随 S/C 值下降而迅速上升，总亚盐浓度 C 值为 9～17$molNH_3$/(100$molH_2O$)，吸收率变化不大。

① 一段氨法吸收液。吸收液 S/C 可取 0.79～0.82，吸收率＞90%，放空尾气中氨损失 0.1～0.2g/m^3。

设 $S/C=0.8$，总亚盐浓度 450g/L，硫酸铵浓度为 30g/L。x 为 $(NH_4)_2SO_3$ 含量，

mol/L；y 为 NH_4HSO_3 含量，mol/L。

$$\frac{S}{C}=\frac{x+y}{2x+y}=0.8$$

$$116x+99y=450$$

则

$$x=1.0896\text{mol/L}=126.4\text{g/L}$$

$$y=3.2688\text{mol/L}=323.6\text{g/L}$$

$$\rho=(1000+126.4\times0.482+323.6\times0.400+30\times0.474)\text{g/L}=1204.6\text{g/L}$$

总水量（包括反应消耗的水）

$$l=\frac{\rho-116x-99y-E}{18}+x+y=\left(\frac{1204.6-126.4-323.6-30}{18}+1.0896+3.2688\right)\text{mol/L}$$

$$=44.61\text{mol/L}$$

$$S=\frac{x+y}{z}\times100=\frac{1.0896+3.2688}{44.61}\times100\text{mol/(100mol}H_2O)=9.77\text{mol/(100mol}H_2O)$$

$$C=\frac{2x+y}{z}\times100=\frac{2\times1.0896+3.2688}{44.61}\times100\text{mol/(100mol}H_2O)=12.21\text{mol/(100mol}H_2O)$$

$$S/C=2.22-0.25\text{pH}=0.8$$

$$\text{pH}=5.68$$

以上溶液成分可以作为设计计算参考，由图 1-94 可得，此时吸收率约为 94%，未经水洗涤的废气中含 NH_3 量为 0.20～0.25g/m^3。

② 两段氨法吸收液。对硫酸尾气氨吸收工艺，一段吸收液组成推荐设计参数为：总亚盐浓度为 450g/L，碱度 0.7mol/L，S/C 值 0.85，密度 1200kg/m^3。二段吸收液组成为：总亚盐浓度约 200g/L，碱度 0.5～0.6mol/L。考虑吸收液组成时，应注意：吸收过程的水平衡及氨平衡；总亚盐浓度过高时，将会有 $(NH_4)_2S_2O_5$ 结晶析出，而堵塞设备与管道；在烟气脱 SO_2 时，总亚盐浓度可提高至 600g/L。

（2）吸收设备的选择

烟气脱硫的方法不同，工艺特点也不一样，因此吸收设备型式相差甚大，设计时可参考有关资料，如文献 [46，51]。

氨法脱硫主要采用的是塔式吸收塔和复喷复挡装置。

① 吸收塔。硫酸厂尾气回收的吸收塔曾使用过空塔、中空喷射塔、湍球塔、填料塔等设备，由于设备庞大，投资高，易堵，清理困难等各种原因，新建装置均不采用了。目前主要采用泡沫塔（筛板塔），如图 1-93 所示。

泡沫塔结构特点为：

a. 由于所需处理的烟气量大，所以塔径大，气体的进出口管道也较大。

b. 由于塔径较大，通常采用双溢流塔板。

c. 塔内分为浓液洗涤段、稀液洗涤段和氨回收段三部分，各段之间用升气管板隔开，避免由于气量变化而造成的漏液，影响下一段吸收剂的浓度而影响操作的稳定性。

d. 吸收操作的温度为 40～60℃，且系统具有腐蚀性，因此吸收塔材质的选择特别重要。吸收塔曾采用钢衬铅、纯铅、不锈钢等金属材料加工而成，但造价昂贵，目前已可选择玻璃钢来制作。

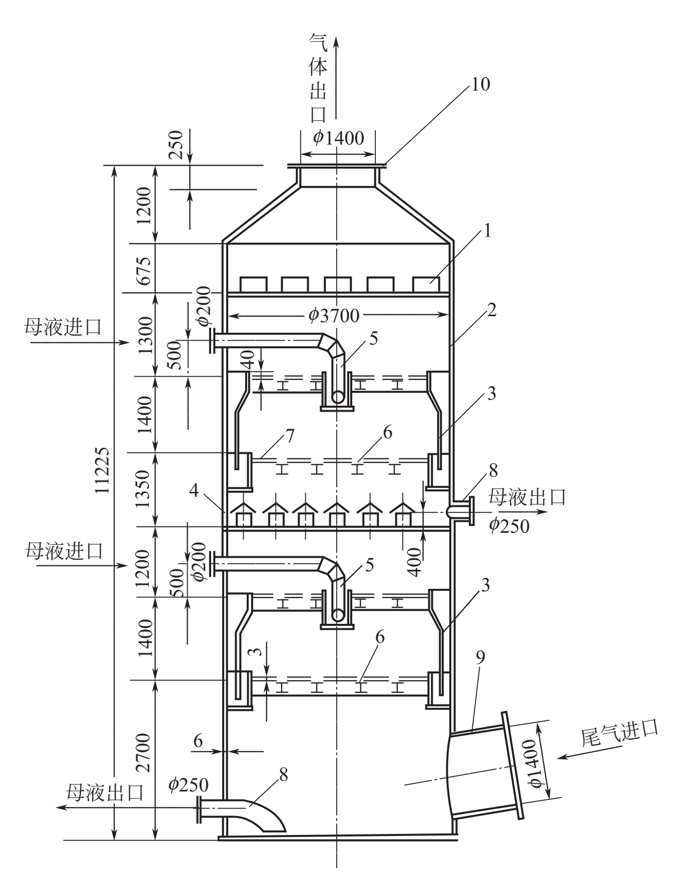


图 1-93 两段尾气吸收塔结构

1—百叶窗除沫器；2—塔体；3—溢流槽；4—气体管道；5—母液进口管；6—布液槽；7—筛板；8—母液出口塔；9—气体进口管；10—气体出口管

e. 每块筛板的压降，将影响引风机的风压，从而影响脱硫的操作成本。

泡沫塔的设计参数：

空塔速度	2m/s（操作状态）	孔间距	$t/d=2\sim2.2$
风帽管流速	12m/s	开孔率	19%～22%
喷淋密度	$12\sim14m^3/(m^2\cdot h)$	板孔速度	10.5～12m/s
筛板孔径	$\phi5.5\sim6.0$mm		

当电厂烟气脱硫时，正力求寻找大通量、高效、低阻的筛板塔。设计参数中筛板孔径可提高至 10～20mm，开孔率约 25%，而塔板阻力与塔板的厚度有较大关系。

根据以上一些参数，可按筛板塔的规范设计方法进行设计。

② 复喷复挡吸收器。复喷复挡最初用于炉气净化，20 世纪 70 年代后用作氨法尾气 SO_2 吸收装置。复喷复挡结构简单，制造容易，吸收率较高，投资省，因此广泛用作硫酸厂尾气的处理装置。有关设备结构及计算数据可参阅文献 [51]。

1.8.3.7 氨法在电厂烟气脱硫中的应用

氨法烟气脱硫技术成熟，吸收剂可循环使用。氨虽有损耗，但费用低，并可制成化肥产品，故该法在经济上较易过关。

前苏联在一台能力为 6.5×10^4kW 的发电锅炉上安装了氨洗涤，有关装置的主要运

转数据为：a. 气体中的 SO_2 为 0.3%；b. 洗涤器为三段筛板塔；c. 烟气温度为 150～160℃；d. 洗涤器温度为 35℃；e. SO_2 脱除效率为 90%；f. 洗涤器入口处 S/C 为 0.78，出口处 S/C 为 0.92～0.93；g. 溶解能力为 40kg SO_2/m^3；h. SO_2 氧化率为 10%～15%；i. 溶液浓度：SO_2 3.2mol/L，NH_3 4.1mol/L，$(NH_4)_2SO_4$ 2.0mol/L；j. 洗涤器压力降为 1.96kPa（200mmH_2O）。

氨法应用于火电厂烟气脱硫时应考虑：

① 技术成熟，为火电厂脱硫工艺提供参考；

② 氨源（液氨、氨水或碳酸氢铵）来源丰富易得；

③ 火电厂烟气中含有水分，应用氨水脱硫时应考虑水平衡问题；

④ 烟气吸收温度高，易造成氨的损失，一般应采用水洗涤，减少排放烟气中的氨量；

⑤ 控制 $(NH_4)_2SO_3$ 的氧化，尤其烟气中 SO_3 的含量，以防止吸收时由于 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度过高，产生结晶使设备发生堵塞；

⑥ 吸收塔的大型化；

⑦ 因地制宜选择相应工艺流程；

⑧ 设备材质选择。

主要符号说明

A　吸收因数(子)，$A=L_M/G_M$

A_T　塔横截面积，m^2

a　干填料几何表面积，m^2/m^3

a　基团之间相互作用参数

a_e　填料的有效传质表面积，m^2/m^3

a_w　填料的润湿表面积，m^2/m^3

b　系数

B　系数

c_M　液相中溶质与溶剂的总浓度，$kmol/m^3$

c_P　热容，kJ/(kmol·K)

c　液相浓度，$kmol/m^3$

C　费用，万元

C　系数

D　扩散系数，m^2/s

$D_{T,D}$　塔径，m

d_p　填料直径，m

d_h　填料水力直径，m

E　化学吸收中的增强因数

E　效率

E_M　Murphree 板效率

e　基团相互作用能

F　进料量，kmol/h 或 kg/h

f　逸度，kPa/m^2

FP　流动参数，$FP=\frac{L}{G}\left(\frac{\rho_v}{\rho_w}\right)^{12}$

G　流量，kmol/h 或 kg/h

G_M　气体的摩尔流速，kmol/(m^2·s)

G'_M　气体中惰性组分的摩尔流速，kmol/(m^2·s)

g　重力加速度，m/s^2

H　亨利系数，kPa/(kmol/m^3)

H'　亨利系数，kPa·m^3/kmol

H　焓，kJ/kmol

Ha　化学吸收准数(八田数)

H_G　气相传质单元高度，m

H_L　液相传质单元高度，m

H_{OG}　气相总传质单元高度，m

H_{OL}　液相总传质单元高度，m

ΔH　吸收热效应(溶解热)，kJ/kmol

h_L　持液量，m^3/m^3

I　离子强度，kion/m^3

K　平衡常数或相平衡系数

K_G　气相总传质系数，kmol/(m^3·s·kPa)

K_L　液相总传质系数，m/s 即 kmol/[m^2·s·(kmol/m^3)]

K_Y　气相总传质系数，kmol/[m^2·s·(kmol/m^4)]

K_X　液相总传质系数，kmol/[m^2·s·(kmol/m^4)]

K_t　传热系数，kJ/(m^2·h·℃)

k_G　气相传质(膜或分)系数，kmol/(m^2·s·kPa)

k_L　液相传质(膜或分)系数，kmol/[m^2·s·(kmol/m^3)]即 m/s

k_y　气相传质(膜或分)系数,kmol/[m^2・s・(kmol/m^3)]

k_x　液相传质(膜或分)系数,kmol/[m^2・s・(kmol/m^3)]

k　反应速率常数

k　系数

L　液体的质量流量,kg/h(s)或喷淋密度 m^3/(m^2・h)

L_M　液体的摩尔流速

L'_M　液体中溶剂的摩尔流速,kmol/(m^2・s)

M　摩尔质量,kg/kmol

M　化学吸收中的扩散-反应参数,$M=H^2a$

m　相平衡系数

N　塔板数(理论板数 N_T)

N　传质速率,kmol/(m^2・s)

N_G　气相传质单元数

N_L　液相传质单元数

N_O　总传质单元数

p　总压,kPa,MPa

p　分压,kPa,Pa

p_{Bm}　惰性气体在气相主流与界面上的分压平均值

p_r　对比压力,$p_r=p_r/p_c$(p_c——临界压力)

$\tilde{p}$　对比压力

p^*　特征压力

q　表面积参数

Q　因次表面积参数

R　气体常数,kJ/(K・kmol)

r　反应速率,kmol/(m^2・s)

S　解吸因数(子),$S=mG_M/L_M=\frac{1}{A}$

STP　标准温度压力(1atm,0℃)

T　温度,K

t　温度,℃

T_r　对比温度,$T_r=T/T_c$(T_c——临界温度,K)

$\tilde{T}$　对比温度

T^*　特征温度

u　速度(表观速度、线速度),m/s

V　体积 m^3,或 cm^3

v^*　特征摩尔体积

$\tilde{v}$　对比摩尔体积

V　体积流量,m^3/s

v　多组分混合物中某组分的摩尔流量,kmol/s

X　液相中溶质对溶剂的摩尔比

x　液相摩尔分数

Y　气相中溶质组分对惰性组分的摩尔比

y　气相摩尔分数

Z　高度(填料)

z　进料组成,%

z　离子价数

α_L　化学吸收中液相容量(厚度)与液膜容量(厚度)之比

α　本生(Bunsen)系数,STPm^3/m^3

α　化学吸收中溶液的酸气负荷,kmol 酸气/kmol 胺

γ　活度系数

ν　运动黏度,$\nu=\rho/u$,m

μ　黏度,即 N・S/m^2 即 Pa・s

φ　体积分数

ρ　密度,kg/m^3

σ　表面张力,N/m

ζ　阻力系数

Φ　回收率(吸收率)

φ　逸度系数

Δ　差值

τ　时间,s

δ　厚度,m

δ　溶解度参数,(J/cm^2)$^{0.5}$

ε　填料空隙率,m^3/m^3

ε^*　分子相互作用能

θ　年操作工时,波纹填料倾角

Θ　基团表面积分数

Γ　剩余活度系数

下标(或上标)

A　溶质

B　气相中的惰性组分

C　组合项

e　平衡

f　液泛

G　气相

i　界面

i　某一组分

j　某一塔板

k　迭代次数

L　液相

m　平均

min　最小

max　最大

N　塔板数(通常指最下一层)

o	总	S	溶剂
OPT	最适的	T	塔
P	填料	o	标准态
R	剩余性质	v	气(汽)相

参 考 文 献

[1] 时钧等主编. 化学工程手册. 第二版. 北京：化学工业出版社，1996.

[2] 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 第一版. 北京：化学工业出版社，1989.

[3] 化工部化学工程设计技术中心站. 化工单元操作设计手册. 西安：化工部第六设计院出版，1988.

[4] Rousseau R W. Handbook of Separation Process Technology. Wiley，1986.

[5] 涂晋林等编. 化学工业中的吸收操作. 上海：华东理工大学出版社，1994.

[6] 苏健民. 化工技术经济. 北京：化学工业出版社，1990.

[7] M Perters et. 化工厂的设计和经济学. 中国化工咨询服务公司译. 北京：化学工业出版社，1988.

[8] 郭天民等. 多元汽液平衡和精馏. 北京：化学工业出版社，1983.

[9] 张成芳. 气液反应和反应器. 北京：化学工业出版社，1985.

[10] 王福安等. 化工数据导引. 北京：化学工业出版社，1995.

[11] [日]. 化学工学协会. 化学工学便覽. 改訂五版. 東京：丸善株式会社，1988.

[12] Dvid. R Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73th ed. CRC Press，1992.

[13] 魏影. 石油化工设计数据手册. 北京：石油工业出版社，1989.

[14] Matin R A，et al. Table of Solubility Parameters. Tarrytown：N. Y，1975.

[15] Park J，et al. J. Chem. Eng. Data，1996，41 (1)：70-73.

[16] Purwanto R M，et al. J. Chem. Eng. Data，1996，41 (6)：1414.

[17] Liu Q S，et al. J. Chem. Eng. Data，1996，41 (5)：1141.

[18] Poddar T K，et al. J. Chem. Eng. Data，1996，41 (6)：1329.

[19] Darwish N A，et al. Chem. Eng. Data，1994，39 (4)：782.

[20] Chen J S，et al. J. Chem. Eng. Data，1989，34 (1)：68.

[21] Wallace J R，et al. J. Chem. Eng. Data，1989，34 (1)：332.

[22] Yokoyama C，et al. Fluid Phase Equilib，1993，85. 257.

[23] Haimour N，et al. Chem. Eng. Sci，1987，42 (6)：1393.

[24] 朱炳辰. 无机化工反应工程. 北京：化学工业出版社，1981.

[25] 翁盂炎. 化肥工业，1991，3：20.

[26] Lei Z G，et al. J. Chem. Eng. Data，2010，55 (10)：4190.

[27] Lei Z G，et al. Chem. Rev，2008，108：1419.

[28] Panayiotou C，et al. Polym. Eng. Sci，1982，14：681.

[29] Danner M S，et al. Fluid Phase Equilib，2002，194：619.

[30] Lee B C，et al. AIChE J，1996，42：837.

[31] Lei Z G，et al. Fluid Phase Equilib，2006，241：290.

[32] Lei Z G，et al. J. Supercrit. Fluids，2007，40 (3)：452.

[33] Calvar N，et al. J. Chem Thermodyn，2006，51：2178.

[34] Lei Z G，et al. Fluid Phase Equilib，2007，260：29.

[35] Lei Z G，et al. Ind. Eng. Chem. Res，2009，48 (5)：2697.

[36] Perry R H 著. 化学工程手册. 第六版. 天津大学等译. 北京：化学工业出版社，1993.

[37] 兰州石油机械研究所主编. 现代塔器技术，北京：烃加工出版社，1990.

[38] Kister H Z，et al. Chem. Eng. Prog，1996，92 (9)：36.

[39] Colburn A P，et al. Trans. Am. Inst. Chem. Eng，1939，35：211.

[40] Treybal R E. Mass Transfer Operations. New York：Mc Graw-Hill，1975.

[41] 杨军. 化学工业与工程，1993，10 (2)：51.

［42］ Weigand J H，et al. Trans. AIChE，1940，36：679.
［43］ 战树麟等. 油炼制与化工，1994，(6)：940.
［44］ 麦本熙. 化学工业与工程，1993，10 (1)：16.
［45］ Bolles W L，et al. Chem. Eng，1982，89 (14)：109.
［46］ Billet R. Packed Towers. Weinheim：VCH，1995.
［47］ Billet R，et al. Inst. of Chem Eng. Symposium Series No128. Dist and Absorp B129.(1992).
［48］ Gualito J J，et al. Ind. Eng. Chem，Res，1997，36 (5)：1747.
［49］ Rocha J A，et al. Ind. Eng. Chem，Res，1993，32 (4)：641.
［50］ Wagner I，et al. Ind. Eng. Chem，Res，1997，36 (1)：227.
［51］ Rocha J A，et al. Ind. Eng. Chem，Res，1996，35 (5)：1660.
［52］ 潘国昌等. 化学工程，1994，22 (2)：12.
［53］ Nardini G，et al. Chem. Eng. Technol，1996，19：20.
［54］ Brunazzi E，et al. Ind. Eng. Chem. Res，1997，36 (9)：3792.
［55］ Weiland R H，et al. Ind. Eng. Chem. Res，1993，32 (7)：1411.
［56］ Onda K，et al. J. Chem. Eng. JPn，1968，1 (1)：56.
［57］ 麦本熙等. 化学工程，1986，14 (3)：6.
［58］ 麦本熙等. 化学工程，1986，14 (4)：1.
［59］ 周建辉等. 化学工程，1986，15 (6)：1.
［60］ 天津大学化工原理教研组编. 化工原理（下）. 天津：天津科技出版社，1988.
［61］ 兰州石油机械研究所. 化工炼油机械，1981，No3：1.
［62］ 潘国昌等. 第7届全国化学工程论文报告会论文集. 中册. P753 中国化工学会化学工程专业委员会. 北京：1994.
［63］ 王治国. 化学工程，1982，10 (2)：66.
［64］ 张成芳等. 化工学报，1991，(4)：466.
［65］ Glitsch. Inc. Bulletin.
［66］ Meier W. et al. Chem. Eng. Prog，1977，73 (11)：71.
［67］ Norton Co. Intalox Metal tower Packing，样本 (1977).
［68］ 麦本熙等. 化学工程，1984，12 (5)：18.
［69］ 徐孝民等. 炼油设计，1986，(4)：58.
［70］ 戴文松. 炼油设计，1997，(1)：23.
［71］ Horton G，et al. Ind. Eng. Chem，1940，32 (10)：1384.
［72］ Owens W R，et al. Ind. Eng. Chem，1968，60 (12)：14.
［73］ 王松权. 石油化工设计手册（第3卷）. 北京：化学工业出版社，2002.
［74］ Zuiderweg F J，et al. Chem. Eng. Sci，1982，vol 37 No10：1441.
［75］ Lewis W R，et al. Ind. Eng. Chem，1936，28 (4)：399.
［76］ Gautreaux F M，et al. Chem. Eng. Prog，1955，51：232.
［77］ Gerster J A，et al. Final Report from Unicersity of Delaware AIChE. New York，1958.
［78］ Xu G W. Ind. Eng. Chem. Res，1998，37 (4)：1473.
［79］ Porter K E，et al. Trans. IChemE，1972，50：91.
［80］ Bruin S，et al. Trans. IChemE，1974，52：75.
［81］ Kafarov V V，et al. 3rd International Symp on Dist London，1979.
［82］ 余国琮等. 化工学报，1981，1：11.
［83］ O'connell H. E. Trans. AIChE，1946，42：741.
［84］ Chu（朱汝瑾）J C，et al. J. Appl. Chem，1951，1：529.
［85］ Branislav M，et al. Chem. Eng. Prog，1996，8：46.
［86］ Macfarland S A，et al. Hydrocarbon Process，1972，51：111.
［87］ 吉林化学工业公司设计院. 化工工艺算图. 第三册. 化工单元操作. 北京：化学工业出版社，1993.
［88］ 雷志刚等. 计算机与应用化学. 2002，19 (6)：775.

[89] 彭建军等. 计算机与应用化学，1996，13 (1)：49.
[90] 雷志刚等. 计算机与应用化学，1999，16 (4)：265.
[91] 雷良恒等. 化工原理实验. 北京：清华大学出版社，1998.
[92] 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册 3. 北京：化学工业出版社，1989.
[93] 雷志刚等. 石油化工，2002，31 (8)：641.
[94] Lee J H，et al. Comput. Chem. Eng，1998，vol 23：159.
[95] 雷志刚等. 过程工程学报，2002，2 (2)：97.
[96] Beenackers A A C M，et al. Chem. Eng. Sci，1993，48 (18)：3109.
[97] Hostvoogd R D，et al. Chem. Eng. Sci，1998，43 (88)：2181.
[98] 童景山. 流体的热物理性质. 北京：化学工业出版社，1996.
[99] PAMM. B. M. 气体吸收. 刘凤志译. 北京：化学工业出版社，1985.
[100] International Critical Table vol3. New York：McGraw Hill，1928.
[101] 张受谦主编. 化工手册. 济南：山东科学技术出版社，1987.
[102] 宁英男等. 化学工程，1995，23 (2)：62.
[103] 余国琮. 石油化工设计，1993，10 (1)：1.
[104] 朱长乐等. 化工学报，1986，(3)：312.
[105] 朱长乐. 化学工程，1983，11 (3)：19.
[106] Danckwerts P V. Gas-Liquid reaction. New York：McGraw Hill，1970.
[107] Astarita G，Savage D W，Bisio A. Gas treating With Chemical Solvents. New York. John Wiley & Sons，1983.
[108] Sherwood T K，Pigford R L，Wilke G R. Mass transfer. New York：MeGraw-Hill，1975.
[109] Zarzycki R，Chacuk A. Absorption fundamentals & application. Oxford：Pergamon，1993.
[110] Trambouz E P，Landeghem H V，Wauquier J P. Chemical Reactors. Houston：Gulf，1988.
[111] Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 2nd. ed. New York：Wiley，1972.
[112] Hochgesand G，et al. Ind. Eng. Chem，1970，62 (7)：37.
[113] 胡亮等. 华东化工学院学报，1988，14 (1)：9.
[114] 周孟仁. 氮肥设计，1990，(5～6)：196.
[115] 中国大百科全书化工编辑委员会. 中国大百科全书　化工. 北京，上海：中国大百科全书出版社，1987.
[116] 化学工学协会编. 化学工学便览. 改订四版. 东京：丸善株式会社，1979.
[117] 北京化工研究院“板式塔”专愿组. 浮阀塔. 北京：燃料化学工业出版社，1972.
[118] 化工设备设计手册. 板式塔. 上海：化工设备设计专业技术中心站，1969.
[119] 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 第 13 篇气液传质设备. 北京：化学工业出版社，1982.
[120] Shah Y T，et al. Chem. Eng. Sci，1973，28 (1)：325.
[121] Astarita G，et al. Chem. Eng. Sci，1980，35：649.
[122] 张成芳. 化学工程，1982，(3)：16.
[123] Shah Y T，et al. Trans. IChemE，1976，54：196.
[124] Rosseau R. W. 化学工程，1991，19 (1)：73.
[125] Peng D Y，et al. Ind. Eng. Chem. Fundam，1976，15：59.
[126] Starlving K E，et al. Hydrocarbon Process，1972，51 (5)：129.
[127] Lee B I，et al. AIChE J，1975，21：510.
[128] 李鑫钢等. 石油化工设计，1996，13 (2)：45.
[129] [丹麦] Fredenslund A，et al. UNIFAC 功能团法推算汽液平衡. 许志宏等译. 北京：化学工业出版社，1982.
[130] 张建侯，许锡恩. 化工过程分析与计算机模拟. 北京：化学工业出版社，1989.
[131] 唐宏青. 化工模拟计算设计手册. 陕西：陕西人民出版社，2007.
[132] 郑陵等. 化学工程，1995，23 (5)：39.
[133] 方怡中. 石油化工装备技术，1995，16 (4)：26.
[134] 李鑫钢等. 石油化工设计，1994，11 (4)：24.
[135] 李佩华. 小氮肥设计技术，1993，(2)：2；(3)：2.

[136] 张詡人. 氮肥设计，1993，31（3）：3.
[137] Norman N Li. Recent Developments in Separaion Science vol Ⅶ. Boca Raton：CRC Press，1982.
[138] 杜菊. 化工设计通讯，1991，17（3）：10.
[139] 郑兆龙. 化工设计通讯，1992，18（4）：13.
[140] 崔洪波. 化工设计通讯，1991，17（2）：5.
[141] A V Slack（斯拉克）著. 合成氨. 第二分册. 赵修仁等译. 北京：化学工业出版社，1979.
[142] Kohl A L，et al. 气体净化. 施亚钧等译. 北京：中国工业出版社，1965.
[143] Bartoo R K. Chem. Eng. Prog，1984，80（10）：35.
[144] Sanyal D，et al. Ind. Eng. Chem. Res，1988，27（11）：2149.
[145] Chem H C，et al. Hydrocarbon Process，1990，69（1）：69.
[146] 梁秀钧. 化工设计通讯，1993，19（1）：2.
[147] 杨世平. 大氮肥，1989，（5）：336.
[148] 周辉南. 大氮肥，1982，（1）：25.
[149] 杨运生. 川化，1988，（1）：1.
[150] 黄美雁. 大氮肥，1983，（5）：17.
[151] 黄以格. 化工进展，1990，（3）：10.
[152] 彭彼得等. 氮肥设计，1992，30（5）：36.
[153] 乐清华，涂晋林等. 小氮肥设计技术，1991，（3）：22.
[154] 施亚钧，涂晋林 . 中国专利号 85103423. 3.
[155] 朱昌厚. 中氮肥，1987，（6）：60.
[156] 徐朔等. 中氮肥，1989，（2）：22.
[157] Little R J，et al. AIChE J，1990，36（11）：1633.
[158] Mak H Y. Hydrocarbon Process，1992，71（10）：91.
[159] 徐朔等. 化肥工业，1988，（1）：49.
[160] 江雪慧. 氮肥设计，1993，31（1）：46.
[161] 吴志泉，涂晋林. 工业化学. 上海：华东理工大学出版社，1991.
[162] Goar B G，et al. Oil Gas J，1969，67（26）：117.
[163] Danck Werts P V，et al. Chem. Eng. Sci，1982，37：665.
[164] 于遵宏等. 大型合成氨厂工艺过程分析. 北京：中国石油出版社，1993.
[165] Astarita G，et al. Gas Treating With Chemical Sol Vent. New York：John Willy & Sons，1983.
[166] Mohr V H，et al. Chem. Eng. Prog，1984，80（10）：27.
[167] 李绍芬. 化学与催化反应工程. 北京：化学工业出版社，1986.
[168] 朱利凯. 石油化工，1990，19（5）：318.
[169] 施亚钧等. 气体脱硫. 上海：上海科学技术出版社，1986.
[170] Riesenfeld F C，Kohl A L. Gas Purification. 2nd ed. Houston：Gulf，1974.
[171] 李忠于. 硫酸工业，1996（4）：1.
[172] 郝吉明，贺克斌. 中国环境科学，1996，16（3）：208.
[173] 张世红等. 环境污染与防治，1996，18（1）：23.
[174] 冯玲等. 环境工程，1997，15（2）：19.
[175] 南京化学工业公司研究所硫酸工业编辑部. 低浓度二氧化硫烟气脱硫. 上海：上海科学技术出版社，1981.
[176] A V 斯莱克著. 废气脱硫. 上海市轻工业设计院技术情报组等译. 北京：中国建筑工业出版社，1977.
[177] ЭⅡ 罗津克诺普著. 从工业气体中回收二氧化硫. 南京化工研究院译. 北京：化学工业出版社，1966.
[178] 汤桂华. 火电厂烟气脱硫论文选编，1985，（3）；8.
[179] 金文松. 硫酸工业，1986，（6）：10.
[180] 南京化学工业（集团）公司设计院. 硫酸工艺设计手册. 工艺计算篇. 南京：化工部硫酸工业信息站出版，1994.
[181] 金文松. 火电厂烟气脱硫论文选编，1985，（3）：46.
[182] 缪天成. 硫酸工业，1992，（4）：40.

[183] 朱联锡，卢虹. 环境科技，1993，13 (2)：86.
[184] 中国石化总公司硫磺回收技术协作组. 烟气脱硫论文集，1996.
[185] [日] 化学工業学会. 化学工学物性定数. vol13，[日] 化学工業社，1992.
[186] [日] 化学工学協会. 化学工学便覽. 改訂五版. 丸善株式会社 [日]，1988.
[187] R L David. CRC Handbok of Chemistry and Physics 73th. CRC Press，1993.
[188] R W Rousseau. Handbook of Separation Technogy Wiley，1986.
[189] Gas Processors Sapplier's Association，Engineering Data Book，9th ed Tulsa. OK，1972.
[190] 谢瑞授等编. 化工工艺算图. 第一册. 北京：化学工业出版社，1982.
[191] 上海医药设计院编. 化工工艺设计手册. 北京：化学工业出版社，1986.

第 2 章　液-液萃取

2.1　概　　述

2.1.1　液-液萃取过程的特点[1～5]

溶剂萃取是一种在 20 世纪得到迅速发展的分离技术。它利用溶质在两种互不相溶或部分互溶的液相之间分配不同的性质来实现液体混合物的分离或提纯。由于可以根据分离对象和要求选择适当的萃取剂和流程，因而具有选择性高，分离效果好和适应性强等特点，往往可以解决一些其它分离方法难以解决的问题。例如当两组分的相对挥发度为 1.0～1.2 时，液液萃取往往比蒸馏更为经济和实用。溶剂萃取通常在常温或较低温度下进行，能耗低，特别适用于热敏性物质的分离，而且易于实现大规模连续化的生产。

液液萃取具有悠久的历史，早在 19 世纪已用于分析化学等领域。但首次有重要意义的工业应用是 20 世纪初在石油工业中的芳烃抽提。随后又用于菜油的提取和青霉素的纯化等。第二次世界大战期间在原子能工业中成功地应用萃取法分离轴、钚和放射性同位素，大大促进了溶剂萃取的研究和应用。20 世纪 60 年代以来，溶剂萃取用于大规模的工业生产，如石油化工中的润滑油精制、丙烷脱沥青、芳烃抽提和湿法冶金工业中的铜萃取、镍钴分离和稀土元素的分离等。它是湿法冶金、原子能化工、石油化工等领域的一种不可替代的重要分离技术。随着高科技发展的迫切要求，液液萃取在能源和资源利用、生物和医药工程、环境工程和高新材料的开发等方面面临着新的机遇和挑战，其应用范围不断扩大，不仅遍及石油、化工、湿法冶金、原子能、医药工业等工业部门，而且在生物工程和新材料等高科技领域和环保领域中得到了越来越广泛的应用。

液液萃取虽具有众多的优点，但由于萃取过程中两相密度差小、连续相黏度大、两相流动和相际传质较为复杂、萃取过程和设备的设计放大难度较大。又由于两相往往具有一定的互溶性，易造成溶剂损失和二次污染，因此尚有很多问题急需研究。国际溶剂萃取会议（ISEC）就是国际上有关研究工作的交流和检阅。在这每三年一次的国际盛会上，来自五大洲的五六百名代表，发表 300 余篇论文，交流经验，探讨未来的发展动向，体现了溶剂萃取领域中化学和化工相结合，工艺和设备相结合，计算技术和工程经验互相促进的特点。近几届会议更突出了理论联系实际的特色。例如 1993 年召开的 ISEC 会议的主题是：“过程工业中的溶剂萃取”，1996 年召开的 ISEC 会议的主题是：“通过溶剂萃取使产品增值”。1999 年召开的 ISEC 会议的主题则是：“21 世纪的溶剂萃取”，而 2005 年在北京召开的 ISEC 会议的主题则是：“致力于可持续发展的溶剂萃取”。各国都在根据自身的特点，深入开展基础和应用研究，以期推动学科的发展和更好地为经济、社会的可持续发展服务。

液液萃取也常被称为溶剂萃取或抽提。本章介绍液液萃取的基本原理及其在石油化工中的应用。

2.1.2　液-液萃取在石油化工中的应用

液-液萃取在石油炼制、石油化工和相关的环境保护过程中有着广泛的应用。表 2-1 中列出一些典型的应用。

表 2-1　液-液萃取在石油化工中的应用

石油炼制		石油化工		环境保护	
工艺过程	溶剂	工艺过程	溶剂	工艺过程	溶剂
芳烃抽提	环丁砜 四甘醇 三甘醇 三甲亚砜酸	己内酰胺	苯、甲苯	含酸废水处理	MIBK 混合溶剂
润滑油精制	糠醛 NMP 酚等	高分子材料反应产物的洗涤和催化剂的回收等		羧酸废水处理	叔胺 三烷基氧膦 乙酯 异丙醚等
渣油脱沥青	丙烷、丁烷、 丙烷＋丁烷			苯胺、硝基苯和甲醛废水的处理等	混合溶剂等
汽油和液化气等油品精制	碱液、胺类溶剂等				

在石油炼制中液-液萃取主要用于芳烃抽提、润滑油精制、渣油脱沥青和汽油脱硫酸、液化气脱硫醇等油品精制过程。这些过程的特点是装置规模很大，数量很多，革新挖潜的要求比较迫切。近年来对常压蒸馏前从原油中脱除环烷酸等过程也进行了研究和评估。图 2-1 是环丁砜芳烃抽提过程的原则流程。原料油可以是重整油或加氢裂解汽油，溶剂环丁砜先在萃取塔中萃取原料油中的苯、甲苯和二甲苯等芳烃，接着在汽提塔中脱除混入的非芳烃，再在溶剂回收塔中回收溶剂并将混合芳烃送入后续精馏塔系列进一步分离。

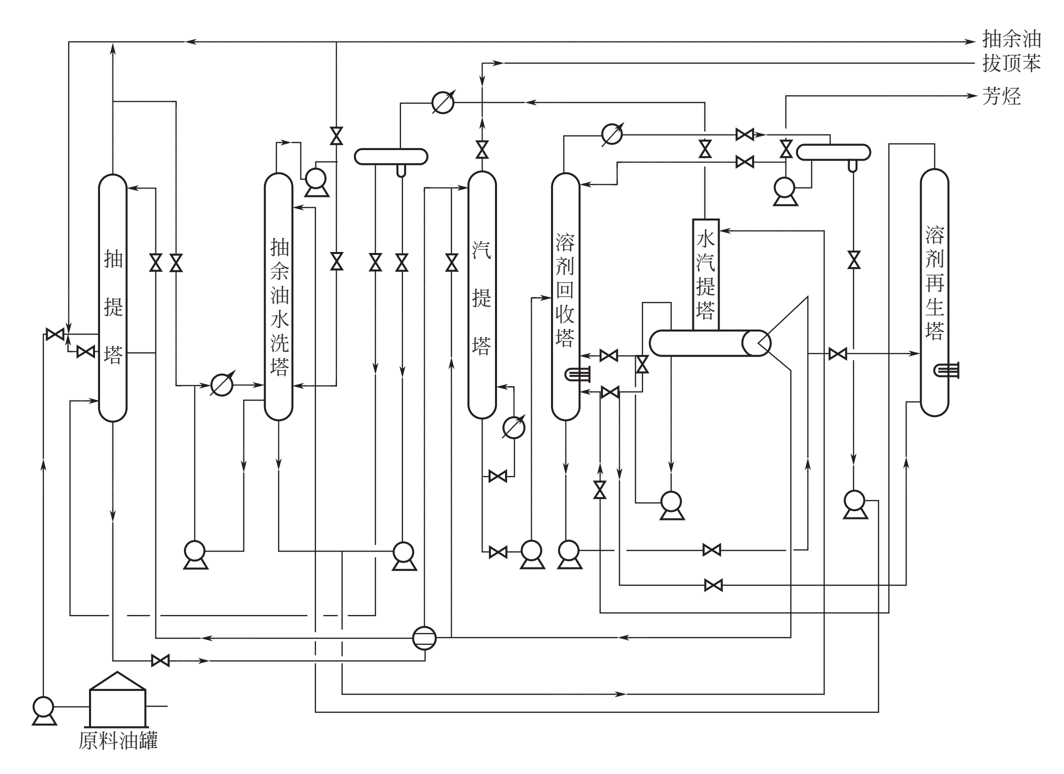


图 2-1　环丁砜芳烃抽提工艺

在石油化工方面，液-液萃取在己内酰胺工艺中的应用最为典型（参看图 2-2）。以荷兰国家矿业公司（DSM）开发的 HOP 法为例，在磷酸盐缓冲液中，使硝酸根离子在催化剂作用下

生成羟胺盐，并在甲苯溶液中与环已酮肟化。所生成的环已酮肟经贝克曼重排和中和后在分离器中分成两层，底层硫铵饱和水溶液中含约 1.5%的已内酰胺经硫萃取塔 4 用溶剂苯回收产品，顶层粗已内酰胺油相送入萃取塔 5，也用溶剂苯萃取。两个萃取相合并后送入反萃取塔 6，用水将全部已内酰胺反萃出来，再经纯化和蒸发后得到纯的已内酰胺，而溶剂苯则循环使用。液-液萃取也在其它高分子材料的生产过程中得到应用，如反应器产物的溶剂洗涤和残存物的萃取以回收钴催化剂等。

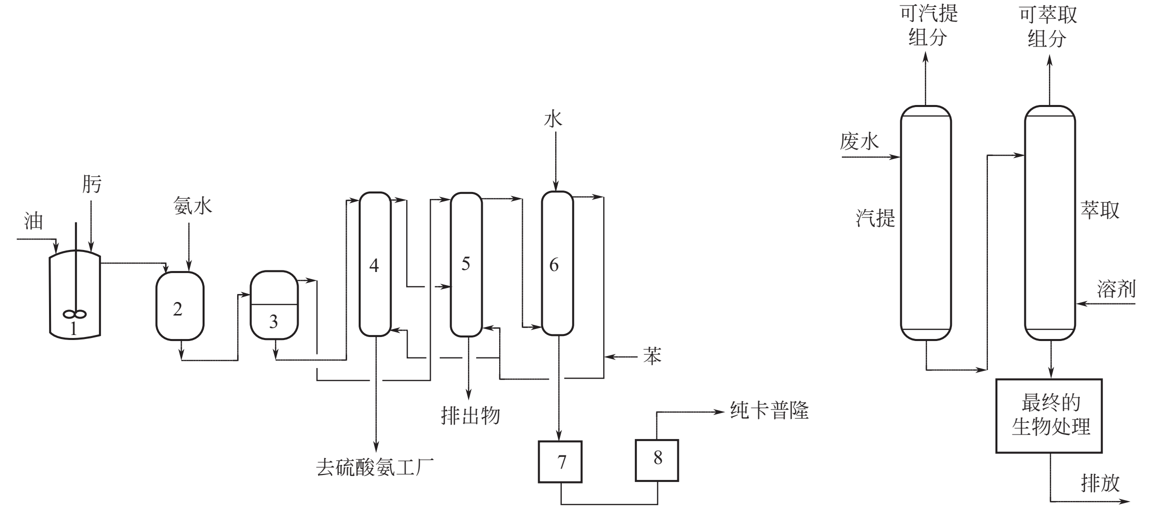


图 2-2　已内酰胺生产中的萃取过程

1—重排反应器；2—中和器；3—分离器；4,5,6—萃取塔；7—纯化器；8—蒸发器

图 2-3　萃取和生物降解等方法相结合的废水处理工艺

液-液萃取在环境保护中的应用涉及各个工业部门，近年来得到迅速的发展。与石油化工相关的环境保护问题主要是从废水中去除各类有污染物如酚、甲酸、乙酸等羧酸，甲醛、苯胺和硝基苯等。通常沸点高于水的有机物稀溶液比较适合于用萃取方法进行处理，而沸点低于水的高浓有机废水适合于用汽提或蒸馏方法来处理。有些有机物如甲酸、乙酸等是可以用生物方法来处理的，但是有机物含量较高和环保要求很高时，单独使用生物降解的办法往往存在困难。因此把蒸馏，萃取和生物处理方法结合起来，可能是最有效和最经济的办法（参看图 2-3）。

2.2　液-液萃取平衡及其数学模型

用液液萃取方法来分离各组分主要取决于这些组分在两个液相中的热力学平衡分配关系。有关分配关系的知识对于选择萃取过程溶剂与料液的比例和估计过程设备中达到的理论级数或传质速率都是十分重要的。由于利用两个互不相溶的液相，因而热力学平衡涉及溶液非理想性的评价。在最简单的情况下，加料溶液 F 中含有一种被传递到萃取溶剂 S 的溶质。

2.2.1　分配系数和分离系数

在平衡状态下，萃取相中溶质的质量分数 y 除以萃余相中溶质的质量分数 x 称为分配系数

$$\alpha = y/x \tag{2-1}$$

在热力学上，分配系数 K° 是用摩尔分数 y° 和 x° 推导出来的

$$\alpha^{\circ} = y^{\circ}/x^{\circ} \tag{2-2}$$

对于简捷计算，最好使用萃取相中溶质与萃取溶剂的质量比 Y 和萃余相中溶质对原料溶剂的质量比 X 来表示

$$\alpha' = Y/X \tag{2-3}$$

在简捷计算中也常用平衡线斜率 $m(m=\mathrm{d}Y/\mathrm{d}X)$。在低浓下，平衡线是直线，因此 α 与 m 相等。此时

$$y = mx \tag{2-4}$$

两组分 b 与 c 的分离系数或选择性 β 可以用两个分配系数之比值来描述

$$\beta_{\mathrm{b/c}} = \alpha_{\mathrm{b}}^{\mathrm{o}}/\alpha_{\mathrm{c}}^{\mathrm{o}} = \alpha_{\mathrm{b}}/\alpha_{\mathrm{c}} = \alpha'_{\mathrm{b}}/\alpha'_{\mathrm{c}} \tag{2-5}$$

这与蒸馏中的相对挥发度相似。

2.2.2 相图

对于有机物的萃取，如果是三元体系，可以用三元相图来表示其萃取平衡关系。

三元相平衡数据可以用表 2-2 和表 2-3 的方式列出，或者用图 2-4(a) 和 (b) 所示的等边三角形相图来表示。水-醋酸-甲基异丁基酮（MIBK）三组分是第一类体系，仅形成一对二元互不相溶的液相。乙苯-苯乙烯-乙二醇三组分是第二类体系，存在两对二元互不相溶的液相。

表 2-2 水-醋酸-异丁基酮，25℃

萃残液中的质量分数			X	萃取液中的质量分数			Y
水	醋酸	MIBK		水	醋酸	MIBK	
98.45	0	1.55	0	2.12	0	97.88	0
95.46	2.85	1.7	0.0299	2.80	1.87	95.33	0.0196
85.8	11.7	2.5	0.1364	5.4	8.9	85.7	0.1039
75.7	20.5	3.8	0.2708	9.2	17.3	73.5	0.2354
67.8	26.2	6.0	0.3864	14.5	24.6	60.9	0.4039
55.6	32.8	12.2	0.5964	22.0	30.8	47.2	0.6525
42.9	34.6	22.5	0.8065	31.0	33.6	35.4	0.9492

注：引自 Sherwood，Evans 和 Longcor [Ind. Eng. Chem.，31，599 (1939)]。

表 2-3 乙苯-苯乙烯-乙二醇，25℃

萃残液中的质量分数			X	萃取液中的质量分数			Y
乙苯	苯乙烯	乙二醇		乙苯	苯乙烯	乙二醇	
90.56	8.63	0.81	0.0953	9.85	1.64	88.51	0.0185
80.40	18.67	0.93	0.2322	9.31	3.49	87.20	0.0400
70.49	28.51	1.00	0.4045	8.72	5.48	85.80	0.0639
60.93	37.98	1.09	0.6233	8.07	7.45	84.48	0.0882
53.55	45.25	1.20	0.8450	7.35	9.25	83.40	0.1109
52.96	45.84	1.20	0.8656	7.31	9.49	83.20	0.1141
43.29	55.32	1.39	1.2779	6.30	12.00	81.70	0.1469
41.51	57.09	1.40	1.3753	6.06	12.54	81.40	0.1541

注：引自 Sherwood 等 [Ind. Eng. Chem.，43，2922 (1951)]。

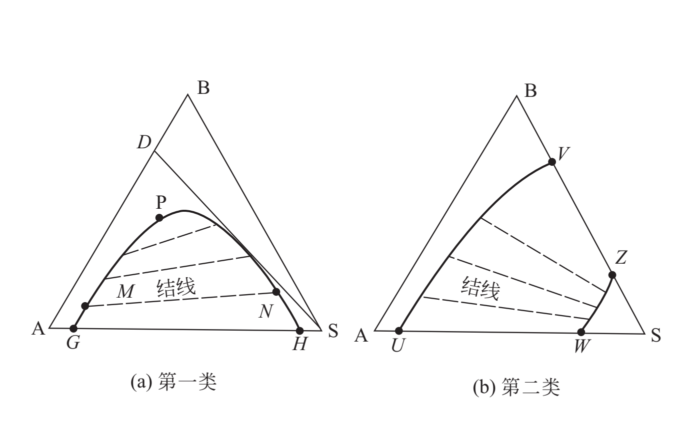


图 2-4　等边三角形相图

A—原料溶剂；B—溶质；

S—萃取溶剂；P—褶点

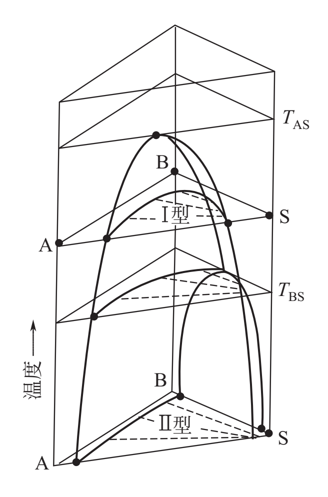


图 2-5　温度对三元液-液平衡的影响

A—原料溶剂；B—溶质；

S—萃取溶剂

许多互不相溶的液体体系存在一个临界会溶温度。当温度高于此值时，此体系不再分成两个液相。从图 2-5 可以看出，当温度提高到溶质和萃取溶剂二元体系的临界温度 T_{AS}以上时，此体系就变为完全互溶。在个别情况下，体系也可能具有使各组分完全互溶的下临界会溶温度。甲基异丁基酮-水二元体系就是一例。通常，压力变化对液-液平衡的影响可以忽略。

三元体系的相图也可以用直角三角形来表示。这对多级逆流萃取过程的图例计算比较方便。

包含四个或更多组分的多元体系难以用图解方法表示。通常用一些简化方法处理。例如，①用萃取具有最小分配系数的组分来进行过程设计计算并当做三元体系来处理。此时从萃残液中萃取具有较高分配系数的组分将比设计所选择的溶质更为完全。②如被萃物混合液中的物质可以按化学性质分成两组，则可把每组物质当做一种物质来看待，以便用三元相图表示。③在被分离的多元混合物中，如果可用两个关键组分代表萃取体系的相平衡，则可用这两个关键组分和萃取剂做三元相图。当然，上述简化方法会带来一定的误差，但在不少情况下，可以满足工程计算的要求。

2.2.3　液-液萃取平衡的热力学基础

以一个三元液-液体系为例，所有三种组分都存在于两个液相中。根据热力学原理，在等温等压条件下，当两相达到平衡时，体系的 Gibbs 自由能的变化应为零。对于物理萃取过程，溶质在两相中的分配无化学反应，且被萃物在两相中的形态相同，因此被萃物在两相中的化学位相同，即

$$\mu_{\mathrm{r}}=\mu_{\mathrm{e}} \tag{2-6}$$

由于

$$\mu_{\mathrm{r}}=\mu_{\mathrm{r}}^{\circ}+RT\ln A_{\mathrm{r}} \tag{2-7}$$

$$\mu_{\mathrm{e}}=\mu_{\mathrm{e}}^{\circ}+RT\ln A_{\mathrm{e}} \tag{2-8}$$

式中，μ_{r}°和μ_{e}°为被萃物在萃余相和萃取相中的标准化学位；R 为气体常数；T 为热力学温度。由于被萃物在两相中的形态一致，因此$\mu_{\mathrm{r}}^{\circ}=\mu_{\mathrm{e}}^{\circ}$。这样由式(2-7) 和式(2-8) 可知，被萃物在两相中的活度应当相等，即

$$A_r = \gamma_r x^o = A_e = \gamma_e y^o \tag{2-9}$$

式中，γ_r 和 γ_e 分别为萃余相和萃取相的溶液活度系数。

活度系数 γ 定义为某一组分的逸出趋势。它表示与气-液平衡的拉乌尔（Raoult）定律的偏差。通常认为，溶液中一种溶质的活度系数大于 1.0 是对拉乌尔定律的正偏差，这就是说，该溶质的逸出趋势比用拉乌尔定律预计的结果更高。而活度系数小于 1 是对拉乌尔定律的负偏差，其逸出趋势比用理想溶液行为预测的结果低。这样，“正”和“负”是指活度系数的对数值的符号。

Gmebling 和 Onken[6] 报道了大量的气-液平衡数据以及得到的活度系数的相互关系。可用于预测液-液平衡分配系数。

【例 2-1】 试估算用氯仿从水中萃取低浓丙酮时用质量分数表示的分配系数 α。在此例中丙酮是溶质，水是原料溶剂，而氯仿是萃取溶剂。

解 Gmehling 和 Onken[6] 给出25℃下丙酮在无限稀释水溶液中的活度系数为 6.74，丙酮在无限稀释氯仿溶液中的活度系数为 0.30。根据方程定义溶质无限稀释时的分配系数可以用以下方法计算：

$$\alpha = \frac{\gamma_r}{\gamma_e} \cdot \frac{\text{原料溶剂的分子量}}{\text{萃取溶剂的分子量}} = \frac{6.74}{0.30} \cdot \frac{18}{119.4} = 3.4$$

Sorenson 和 Arlt[7] 报道了几套丙酮-水-氯仿体系的液-液平衡数据，所报道的25℃下的最低溶质浓度分别为水层中 3%（质量）的丙酮和氯仿层中 9%（质量）的丙酮。由此求得分配系数为 3.0。这与根据活度系数计算的结果比较接近。

此例清楚地说明，由于丙酮在氯仿层中的活度系数小于 1，这与根据活度系数计算的结果比较接近。在萃取液层中对 Raoult 定律的负偏差导致良好的分配特性。

溶液对 Raoult 定律的偏离归因于诸如分子尺寸和形状等许多特性，但是最强的偏离看来是由于氢键和电子的给予体-接受体相互作用所引起的。Robbins[8] 发表了一个这些相互作用的表格（表 2-4）。此表把化合物分为 12 类，并标明了不同类别的化合物相互作用时所产生的对理想状态的正、负或零偏差。此表为液-液萃取、萃取精馏、共沸精馏甚至溶剂结晶等提供了一个溶剂选择的定性准则。对所有这些分离过程来讲，液相中的活度系数都是共通的。

例如在例 2-1 中，溶质丙酮包含一个酮羰基，它是氢的接受体，也就是表 2-4 中的第 5 类。用氯仿溶剂将丙酮从水中萃取出来。氯仿含有氢的给予体，即第 4 类溶剂。表 2-4 中指出，第 4 类溶剂和第 5 类溶剂相互作用显示对 Raoult 定律的负偏差。

负偏差降低溶质在溶剂中的活度，这样提高液-液分配系数。在表 2-4 中列出的其它溶剂类别中，第 1 和第 2 类，即酚和酸也能降低酮的逸出趋势。

其它酮（即第 5 类溶剂），显示与丙酮（即第 5 类溶质）相容的性质，并给出接近于 1 的活度系数，即对 Raoult 定律的偏差近于零。第 6 类～第 12 类溶剂对丙酮提供一种排斥的环境，这导致逸出趋势的增加，即其活度系数大于 1。

此表对溶剂的初步筛选是有用的。我们可以寻找导致负偏差的各种组合。例如为了从水中除去酚，表中指出许多可能的溶剂，其中包括绝大部分商业上应用的溶剂如酮类（第 5 类）和醚（第 9 类）。与此相似，为了从水中除去羟酸，可以用三烷基氧磷（第 5 类）、叔胺（第 6 类）。表上也指出可以用醇类（第 3 类），但是它们和羧酸反应而生成酯，因而无法使用。

表 2-4 定性地指出了各类分子之间的相互作用，但是并未给出每一类中的定量差别。由于液体中分子之间的相互作用十分复杂，液-液萃取的平衡关系需进行实验测定。在大量实验数

据的基础上，发展了多种半经验的或理论的液-液萃取平衡的关联和预测方法。

表 2-4　基于 900 个二元体系的有机基团相互作用

溶质类别		溶剂类别											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	H 给予基团												
1	酚	0	0	−	0	−	−	−	−	−	−	+	+
2	酸，硫酐	0	0	−	0	−	−	0	0	0	0	+	+
3	醇，水	−	−	0	+	+	0	−	−	+	+	+	+
4	多卤代烷烃上的活泼 H	0	0	+	0	−	−	−	−	−	−	0	+
	H 接受基团												
5	酮，在 N 上没有 H 的酰胺，砜，三烃基氧膦	−	−	+	−	0	+	+	+	+	+	+	+
6	叔胺	−	−	0	−	+	0	+	+	0	+	0	0
7	仲胺	−	0	−	−	+	+	0	0	0	0	0	+
8	伯胺，氨，在 N 上有两个 H 的酰胺	−	0	−	−	+	+	0	0	+	+	+	+
9	醚，氧化物，亚砜	−	0	+	−	+	0	0	+	0	+	0	+
10	酯，醛，碳酸盐，磷酸盐、亚硝酸盐、腈、分子内键，例如邻硝基苯酚	−	0	+	−	+	+	0	+	+	0	+	+
11	芳烃，烯烃、卤代芳烃、无活泼 H 的多卤代烷烃、一卤代烷烃	+	+	+	0	+	0	0	+	0	+	0	0
	无 H 键基团												
12	烷烃、二硫化碳	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	0	0

目前已经发表了大量液-液体系实验平衡数据的资料。Leo hansch 和 Elkins[9] 列出了大量溶质在水和溶剂之间的分配系数值，Wisniak 和 Tamir[10] 列举了许多参考资料。Sorenson 和 Arlt[7] 报道了一些用活度系数方程关联的数据。Reid. Prausniz 和 Sherwood[11] 对用 UNIFAC 等方法定量的预测溶液的活度系数作了综述。这些资料可供工程设计参考。

2.2.4　液-液萃取平衡的预测——UNIFAC 方程

预测液-液萃取平衡关系的方法很多。最简单的是根据特定体系和条件下的实验数据回归的关联式，如

$$y=mx+c \tag{2-10}$$

$$y=c_1X^{c2} \tag{2-11}$$

这类关系式简单实用，工程设计中使用很方便。但是这类关系式通用性很差，无法预测一些新的体系或不同条件下的液-液萃取平衡。

对于石油化工中最常用的非电解质溶液来讲，基团贡献法是一类通用的有效的方法，其中又以 UNIFAC（universal functional group activity coefficients）方程的应用最为普遍。它由 Fredenslund 等提出[12]。基团贡献法是把分子拆分，这样，分子的混合物就变成为基团的混合物，以基团间的相互作用能代替分子间的相互作用能。由于化合物的种类数不胜数，而基团的种类却只是有限的几十种，因此，就把热力学的计算问题大为简化。如除甲烷以外的各种正烷烃都是由两个 CH_3 基团和不同数量的 CH_2 基团组成的，它们之间的区别仅在于 CH_2 基团数量的不同而已。所以，我们就可以根据少量的实验数据得出基团的特性参数，预测大量的未知溶液的性质。当然，这种简化处理的方法必然给计算结果带来一定的误差，但由于它具有较好的预测功能，因此得到了广泛的应用。

UNIFAC 方程中的活度系数是由组合部分和剩余部分组成的，

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{C} + \ln\gamma_i^{R} \tag{2-12}$$

上式中右方第一项为组合项

$$\ln\gamma_i^{C} = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j \tag{2-13}$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{2-14}$$

式中　x_i——组分 i 的摩尔分数；

z——配位数，一般取为 10；

ϕ_i，θ_i——分别是组分 i 在混合物中的体积分数和面积分数。

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j},\quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \tag{2-15}$$

在体积分数和面积分数的表达式中，r_i 和 q_i 为组分 i 中各基团的体积参数和面积参数的加和

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k,\quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{2-16}$$

式中，R_k 和 Q_k 分别是基团 k 的体积和面积参数，$\nu_k^{(i)}$ 是分子 i 中基团 k 的数目。活度系数的剩余项为

$$\ln\gamma_i^{R} = \sum_k \nu_k^{(i)}(\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}) \tag{2-17}$$

式中，Γ_k 为基团 k 在溶液中的基团活度系数，$\Gamma_k^{(i)}$ 为基团 k 在纯组分溶液中的基团活度系数。

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}\right) - \sum_m\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}}\right)\right] \tag{2-18}$$

式中，θ_m 是基团的面积分数

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{2-19}$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \tag{2-20}$$

式中，T 为热力学温度，a_{nm} 为 UNIFAC 模型的基团相互作用参数。有时也将 a_{nm} 表示为温度的函数：$a_{nm} = A_{nm} + B_{nm}(T - 273.15)$

$$\ln\Gamma_k^{(i)} = Q_k\left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk}\right) - \sum_m\left(\frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{km}}{\sum_m \theta_n^{(i)} \Psi_{nm}}\right)\right] \tag{2-21}$$

$\theta_m^{(i)}$ 为基团 m 在纯液体分子 i 中的接触表面积分数

$$\theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_m^{(i)}}{\sum_n Q_n X_n^{(i)}} \tag{2-22}$$

$X_m^{(i)}$ 是纯液体分子 i 中基团 m 的摩尔分数。

文献中给出了许多常用基团的体积参数、面积参数和基团的相互作用参数[13]。目前，由气-液平衡数据和液-液平衡数据求得的基团相互作用参数尚未统一。对液-液萃取而言，使用液-液平衡的数据（LLE）比较可靠。表 2-5 列出了一些最常见的基团的体积参数和面积参考，表 2-6 列出了一些最常见基团的相互作用参数，可供参考。更详细的参数表请查阅有关文献[15]。

表 2-5　UNIFAC 基团体积参数 R_k 和面积参数 Q_k[14]

主基团编号	主基团	子基团	子基团编号	R_k	Q_k	基团分配示例
1	“CH_2”	CH_3	1	0.9011	0.848	丁烷：$2CH_3$，$2CH_2$
		CH_2	2	0.6744	0.540	丁烷：$2CH_3$，$2CH_2$
		CH	3	0.4469	0.228	2-甲基丙烷：$3CH_3$，1CH
		C	4	0.2195	0.000	2,2-二甲基丙烷：$4CH_3$，1C
2	“C═C”	CH_2═CH	5	1.3454	1.176	1-己烯：$1CH_3$，$3CH_2$，$1CH_2$═CH
		CH═CH	6	1.1167	0.867	2-己烯：$2CH_3$，$2CH_2$，1CH═CH
		CH═C	7	0.8886	0.676	2-甲基-2-丁烯：$3CH_3$，1CH═C
		CH_2═C	8	1.1173	0.988	2-甲基-1-丁烯：$2CH_3$，$1CH_2$，$1CH_2$═C
3	“ACH”	ACH	9	0.5313	0.400	苯：6ACH
		AC	10	0.3652	0.120	苯乙烯：$1CH_2$=CH，5ACH，1AC
4	“$ACCH_2$”	$ACCH_3$	11	1.2663	0.968	甲苯：5ACH，$1ACCH_3$
		$ACCH_2$	12	1.0396	0.660	乙苯：$1CH_3$，5ACH，$1ACCH_2$
		ACCH	13	0.8121	0.348	异丙基苯：$2CH_3$，5ACH，1ACCH
5	“OH”	OH	14	1.0000	1.200	2-丁醇：$2CH_3$，$1CH_2$，1CH，1OH
6	“P1”	P1	15	3.2499	3.128	1-丙醇：1P1
7	“P2”	P2	16	3.2491	3.124	2-丙醇：1P2
8	“H_2O”	H_2O	17	0.92	1.40	水：$1H_2O$
9	“ACOH”	ACOH	18	0.8952	0.680	苯酚：5ACH，1ACOH
10	“CH_2CO”	CH_3CO	19	1.6724	1.488	第二个碳的酮基，2-丁酮：$1CH_3$，$1CH_2$，$1CH_3CO$
		CH_2CO	20	1.4457	1.180	其它碳的酮基

表 2-6　UNIFAC 基团的相互作用参数 a_{nm}（用于液-液平衡预测）[14]

序号	基团	1 CH_2	2 C═C	3 ACH	4 $ACCH_2$	5 OH	6 P1	7 P2	8 H_2O	9 ACOH	10 CH_2CO
1	CH_2	0	74.54	−114.8	−115.7	644.6	329.6	310.7	1300.0	2255.0	472.6
2	C=C	292.3	0	340.7	4102.0	724.4	1731.0	1731.0	896.0		343.7
3	ACH	156.5	−94.78	0	167.0	703.9	511.5	577.3	859.4	1649.0	593.7
4	$ACCH_2$	104.4	−269.7	−146.8	0	4000.0	136.6	906.8	5695.0	292.6	916.7
5	OH	328.2	470.7	−9.210	1.270	0	937.3	991.3	28.73	−195.5	67.07
6	P1	−136.7	−135.7	−223.0	−162.6	−281.1	0	0	−61.29	−153.2	−47.41
7	P2	−131.9	−135.7	−252.0	−273.6	−268.8	0	0	5.890	−153.2	353.8
8	H_2O	324.4	220.6	372.8	203.7	−122.4	247.0	104.9	0	344.5	−171.8
9	ACOH	−159.8		−473.2	−470.4	−63.15	−547.2	−547.2	−595.9	0	−825.7
10	CH_2CO	66.56	306.1	−78.31	−73.87	216.0	401.7	−127.6	634.8	−568.0	0

【例 2-2】 已知丙酮在戊烷中的摩尔分数 $x_1=0.047$，体系温度为 $T=307$K，试用 UNIFAC 方程计算丙酮在戊烷中的活度系数。

解　丙酮由 1 个 CH_3 和 1 个 CH_3CO 基团组成，戊烷由 2 个 CH_3 基团和 3 个 CH_2 基团构成。因此，此体系中有 3 种基团，将它们编号并将从表 2-5 中查出的基团体积参数 R_k 和面积参数 Q_k 列于表 2-7 中。

表 2-7　例 2-2 中各基团的 R_k 和 Q_k

基　团	基团编号 P_k	R_k	Q_k
CH_3	1	0.9011	0.848
CH_2	2	0.6744	0.54
CH_3CO	3	1.6724	1.488

组分 i 的体积参数和面积参数是其中的基团体积和面积参数的加和，即

$$r_1 = \sum_k \gamma_k^{(i)} R_k = 1\times0.9011 + 1\times0.6724 = 2.5735$$

$$r_2 = 2\times0.9011 + 3\times0.6744 = 3.8254$$

$$q_1 = \sum_k \gamma_k^{(i)} Q_k = 1\times0.848 + 1\times1.488 = 2.366$$

$$q_2 = 2\times0.848 + 3\times0.540 = 3.316$$

组分 i 在混合物中的体积分数和面积参数为

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{\sum_j r_j x_j} = \frac{2.5735\times0.047}{2.5735\times0.47 + 3.8254\times0.953} = 0.02211$$

$$\phi_2 = 0.96789$$

$$\theta_1 = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} = \frac{2.336\times0.47}{2.336\times0.047 + 3.316\times0.953} = 0.03358$$

$$\theta_2 = 0.96642$$

这样，根据式(2-13）和式(2-14）可以算出

$$l_1 = -0.3860$$

$$l_2 = -0.2484$$

活度系数的组合项为

$$\ln\gamma_1^{\mathrm{C}} = -0.0505$$

接着计算活度系数的剩余项，从表 2-6 可以查出基团相互作用参数为

$$a_{11} = a_{12} = a_{21} = a_{22} = a_{33} = 0$$

$$a_{13} = 472.6;\quad a_{23} = 472.6$$

$$a_{31} = 66.56;\quad a_{32} = 66.56$$

由式(2-20）可以算出

$$\Psi_{11} = \Psi_{12} = \Psi_{21} = \Psi_{22} = \Psi_{33} = 1$$

$$\Psi_{13} = 0.2145;\quad \Psi_{23} = 0.2145$$

$$\Psi_{31} = 0.8051;\quad \Psi_{32} = 0.8051$$

基团在纯组分溶液中的剩余活度系数按式(2-19）和式(2-21）计算。对组分 1 丙酮而言

$$x_1^{(1)} = 0.5(\mathrm{CH_3});\quad x_3^{(1)} = 0.5(\mathrm{CH_3CO});$$

$$\theta_1^{(1)} = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} = \frac{0.840\times0.5}{0.5(0.840 + 1.488)} = 0.363;$$

$$\theta_3^{(1)} = 0.6370$$

将有关数据代入式(2-21)，整理后计算得到

$$\ln\Gamma_1^{(1)} = 0.4468$$

$$\ln\Gamma_3^{(1)} = 0.1650$$

用相似的方法可以求得 $\ln\Gamma_1$ 和 $\ln\Gamma_3$，再代入式(2-17）可以求出

$$\ln\gamma_q^{\mathrm{R}} = 1.741$$

活度系数由组合部分和剩余部分相加而成式(2-12)

$$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^{\mathrm{C}} + \ln\gamma_1^{\mathrm{R}} = -0.0505 + 1.741 = 1.6905$$

∴ $$\gamma_1 = 5.42$$

用 UNIFAC 方程计算活度系数的过程看起来比较麻烦，但是在利用计算机进行计算时，有关的基团参数均已列入数据库，所以可以迅速地求得各组分的活度系数，并可以进一步按式（2-9）算出该组分在液-液萃取过程中的分配系数。

2.3 液-液萃取过程的设计计算

液-液萃取过程理论级数或传质单元数的计算是萃取工艺和设备设计的重要内容。计算的目的是对各种方案进行评价。需要在设备的尺寸（塔径和塔高）和为达到预期的分离效果所需的萃取剂和原料的比例之间求得某种优化的安排。对于任一给定的分离过程，可能有许多种流速、理论级数和萃取效果的组合的方案。最优的设计方案要根据技术经济分析来决定。

通过选用分配系数高的溶剂和在较高的萃取剂对料液比例的条件，可以使完成给定分离任务所需的理论级数保持最低。但是在萃取剂用量大时，溶剂回收的成本高，所需的操作费也高。而如果用较高或较多的设备以达到更多的理论级（或传质单元）来降低溶剂的用量，设备费就会增加。因此应该在溶剂比和理论级数之间进行仔细的比较。

在对中间试验工厂液-液萃取设备的性能进行估算或对工厂中生产设备进行核算时也需要计算液-液萃取过程的理论级数或传质单元数。

2.3.1 单级萃取过程

若有一个单级萃取过程如图 2-6 所示。水相加料量为 L，加料浓度为 x_{if}，有机相加料量为 V，原始浓度为 y_{i0}。两相达到平衡后的浓度分别 x_{i1} 和 y_{i1}。

如前所述萃取过程的分配系数 α（Distribution Coefficient）定义为

$$\alpha_i = \frac{y_{ij}}{x_{ij}} \tag{2-23}$$

如果体系中存在两种被萃取物质 A 和 B，在它们的分配系数 α_A 和 α_B 不同（$\alpha_A > \alpha_B$）。在单级萃取后，两种物质得到一定的分离。此时分离系数（separation coefficient）β 定义为

$$\beta_{AB} = \alpha_A / \alpha_B \tag{2-24}$$

在单级萃取后，达到平衡的两相中 i 组分总量的分配比可以用萃取因子 ε_i（extraction factor）来表示

$$\varepsilon_i = \frac{V}{L}\frac{y_{ij}}{x_{ij}} \tag{2-25}$$

根据其物理意义，ε_i 也可称为质量分配系数。

为了表达单级萃取的萃取效果，引入了萃取率ρ（degree of extraction）的概念，当$y_{i0}=0$ 时，

$$\rho_i = \frac{\text{被有机相提取的被萃组分的量}}{\text{原始料液中被萃组分的量}} \times 100\% = \frac{Vy_{i1}}{Lx_{if}} \tag{2-26}$$

比较ρ_i 和ε_i 的定义可知

$$\rho_i = \frac{\varepsilon_i}{1+\varepsilon_i} \tag{2-27}$$

应该指出的是，在单级萃取的 y-x 操作图上，操作线的方向和多级逆流萃取过程操作线的方向不同。根据单级萃取的物料衡算

$$Lx_{if} + Vy_{i0} = Lx_{i1} + Vy_{i1} \tag{2-28}$$

亦即

$$y_{i1}=-L/V(x_{i1}-x_{if})+y_{i0} \tag{2-29}$$

因而，单级萃取过程的操作图如图 2-7 所示。操作线的斜率为$-L/V$。

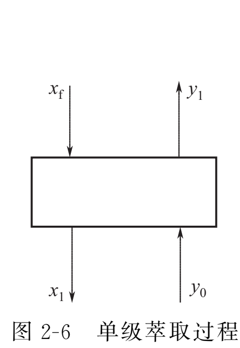


图 2-6　单级萃取过程

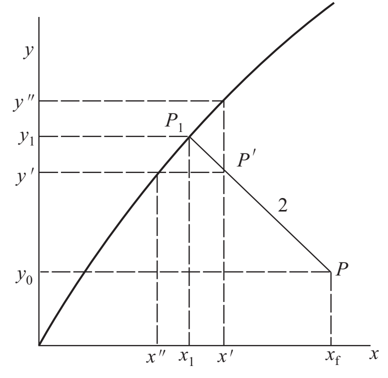


图 2-7　单级萃取过程的操作图

2.3.2　多级错流萃取和多级逆流萃取

多级错流萃取是将一次萃取后的萃余水相再次和新鲜的萃取剂相接触。经过多次萃取以达到较高的萃取率。其流程如图 2-8(a) 所示。多级逆流萃取是将原料溶液和萃取剂分别从萃取级联的两端加入，两相呈逆流在级联中逐级接触。例如进入第 n 级的料液和以第 $n+1$ 级流入的萃取剂接触，两相达平衡和分相后，料液进入第 $n+1$ 级，而萃取剂进入第 $n-1$ 级。其流程如图 2-8(b) 所示。

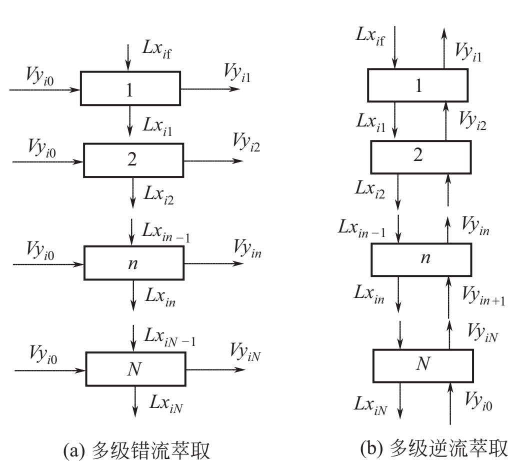


图 2-8　多级错流萃取和多级逆流萃取

当两相互不相溶和分配系数为常数时，对于上述两种情况，都可以根据各级的物料衡算和平衡关系，推导出计算完成给定分离任务所需的理论级数 N、萃取率ρ、浓度分布和有机相出口浓度 y_{i1} 的计算公式。这些公式列于表 2-8中，可供比较和参考。

表 2-8　多级错流和多级逆流的比较（α 为常数）

项目	多　级　错　流	多　级　逆　流
理论级数	$N=\dfrac{-(1-\rho)}{\lg(1+\varepsilon)}$　(2-30)	$N=\dfrac{\ln\left(\dfrac{\varepsilon-\rho}{1-\rho}\right)}{\lg\varepsilon}-1$　(2-34)
萃取率	$\rho=1-\dfrac{1}{(1+\varepsilon)^N}$　(2-31)	$\rho=\dfrac{\varepsilon^{N+1}-\varepsilon}{\varepsilon^{N+1}-1}$　(2-35)
水相出口浓度	$\dfrac{x_N}{x_f}=\dfrac{1}{(1+\varepsilon)^N}$　(2-32)	$\dfrac{x_N}{x_f}=\dfrac{\varepsilon-1}{\varepsilon^{N+1}-1}$　(2-36)
有机相出口浓度	$\bar{y}_i=\dfrac{x_f-x_N}{N}\cdot\dfrac{L}{V}$　(2-33)	$y_{i1}=(x_f-x_n)\cdot\dfrac{L}{V}$　(2-37)

注：表中，$\varepsilon=\alpha\cdot\dfrac{V}{L}$，$\bar{y}_i$为错流萃取时有机相各级出口浓度的平均值，$\bar{y}_i=(y_{i1}+y_{i2}+\cdots+y_{iN})\cdot\dfrac{1}{N}$。

由于错流萃取各级中传质推动力较大，因而在同样的级数和工艺条件下，错流萃取的萃取率较高而出口浓度较低。逆流萃取的情况正相反。表 2-9 中列出了当 $N=3$ 和 $\varepsilon=2$ 时，两种流程萃取率的比较。上述趋势是很明显的。因此在实际生产中，可以酌情选择。

表 2-9　多级错流萃取和多级逆流萃取的比较（$N=3$，$\varepsilon=2$）

项　　目	三级错流萃取	三级逆流萃取
ρ	96.3%	93.3%
y_i	$\frac{1}{3}y_{i0}$	y_{i0}

【例 2-3】 某萃取过程关键组分溶质 A 的分配系数 $\alpha=0.6$，溶剂比 $V/L=2$，原塔的理论级数 $N=3$。通过设备的技术，可以使该萃取塔的理论级数增加到 4。试估算：

（1）若操作条件不变，溶质 A 的萃取率 ρ_A 可以提高多少？

（2）若萃取率 ρ_A 保持不变，此萃取过程的溶剂比可以下降多少？

解　（1）利用表 2-8 中的式(2-35)，可以计算此萃取过程的萃取率的变化。在技术改造以前

$$\rho_A=\frac{\varepsilon^{N+1}-\varepsilon}{\varepsilon^{N+1}-1}=\frac{(0.6\times2)^{3+1}-0.6\times2}{(0.6\times2)^{3+1}-1}=\frac{1.2^4-1.2}{1.2^4-1}=0.814$$

技术改造后，理论级数增加而操作条件不变，则

$$\rho'=\frac{(0.6\times2)^{4+1}-1.2}{(0.6\times2)^{3+1}-1}=\frac{1.2^5-1.2}{1.2^5-1}=0.866$$

$$\rho'-\rho=0.866-0.814=0.052$$

即萃取率增加了 5.2%。

（2）仍利用式(2-35）讨论溶剂比的变化。由于改造前后萃取率保持不变，则有

$$\frac{\varepsilon^{N+1}-\varepsilon}{\varepsilon^{N+1}-1}=\frac{\varepsilon'^{N'+1}-\varepsilon'}{\varepsilon'^{N'+1}-1}$$

将已知条件代入此式，经过试差计算可以求得对于技术改造后的萃取塔

$$\varepsilon'=1.05,\quad 即(V/L)'=1.75$$

这样，由于技术改造后增加了萃取塔的理论级数，可以使完成给定分离任务的溶剂比从 2 下降到 1.75，即下降了 12.5%。这对萃取过程的节能降耗具有重要意义。

可以利用直角三角形图解法，严格地计算三元体系逆流萃取过程的理论级数。在图 2-9 中，横坐标是溶质用质量分数表示的浓度 x 和 y。纵坐标是萃取溶剂的质量分数。剩下的部分是原料溶剂的质量分数。这样，所有三者的质量分数相加等于 1。

在图 2-8 中，对于水-醋酸-MIBK 体系，萃余相（水）具有低的 MIBK 浓度的溶解度，而萃取相（MIBK）具有高的 MIBK 浓度的溶解度曲线。虚线是连接两个平衡液相浓度的结线。两相的平衡关系如表 2-2 所示。例 2-4 叙述了用直角三角形计算所需理论级数的方法。

【例 2-4】 流速为 100kg/h 含醋酸为 20%（质量）的原料液，用流速为 200kg/h 的循环的 MIBK 来进行萃取。MIBK 中含 0.1%的醋酸和 0.01%的水。要求萃残液中的醋酸含量下降到 1%。试求所需的理论级数和萃取液的组成。

解　在图 2-9 上标出原料液中溶质浓度 $x_f=0.20$，萃残液中溶质浓度 $x_f=0.01$ 和萃取溶剂的溶质浓度 $y_s=0.001$ 的位置。然后，从进入萃取器的料液 $F=100$kg/h 和溶剂 $S=200$kg/h 计算出混合点 z_m 的位置

$$z_m=(Fx_f+Sy_s)/(F+S)$$

混合点 $z_m=0.0673$ 落在 x_f 和 y_s 的连接直线上。通过从 x_f 经 z_m 画直线与萃取线相交可确定最终的萃取液组成，$y_e=0.084$。然后，用一条直线连接料液和萃取液组成 x_f 和 y_s，另一条线连接萃残液和溶剂的组成 x_f 和 y_s，这两条线的交点是 z_Δ 点。

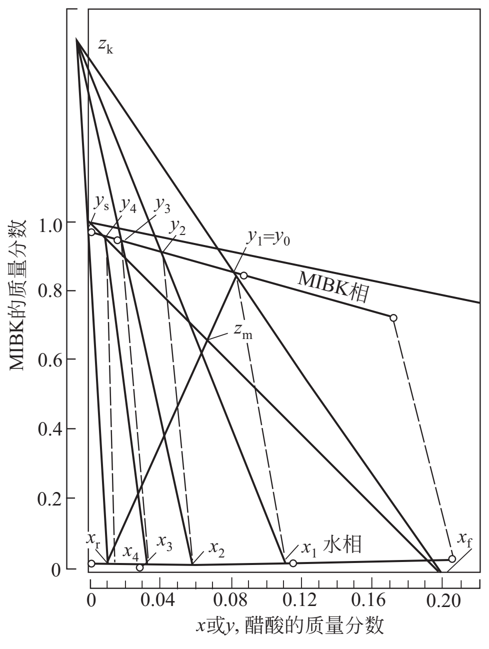


图 2-9　直角三角形图解法求理论级数

从萃取液组成 y_c 开始用图解法逐步画出各理论级。画出结线（平行于最近的一条）以求出离开第 1 级的萃残液组分，$x_1=y_e/K=0.084(0.117/0.089)=0.1104$。萃取液的量可以通过物料衡算计算，$E=(F+S)(z_m-x_r)/(y_e-x_r)$。在 x_1 和 z_Δ 之间画直线以确定离开第 2 级的萃取相组成，$y_2=0.0415$。画出另一条结线以确定离开第 2 级的萃余相组成 x_2。继续进行这种逐级处理方法，直到到达最终的萃残液组成，$x_r=0.01$。这需要四个理论级。

有关这种方法的详细推导和说明，可参阅 Treybal 的教科书[16]。

对于大量中间试验工厂数据的核算和大量设计条件的比较，往往希望采用简捷计算法。就像在精馏计算中常常假定气体和液体的流量为常数而使得在 y-x 图上进行逐级计算时操作线为直线一样，在液-液萃取中常常假定两相互不相溶而流量保持不变。这样就使得在 y-x 图上进行的逐级计算变得更为简单。

若已知两相的流量 L 和 V，两相的初始浓度 x_0 和 y_{N+1} 以及萃取率ρ。根据物料衡算可以算出两相流串级的浓度 x_N 和 y_1。用图解法求取完成给定萃取任务的理论级数的办法如下。

先在 y-x 图上画出平衡线，$y=f(x)$。接着确定操作线一个端点的位置，由于

$$\rho=Vy_1/(Lx_0+Vy_{N+1})$$

∴

$$y_1=\left(\frac{L}{V}x_0+y_{N+1}\right)\rho$$

（x_0、y_1）即为操作线的一个端点。操作线的斜率由物料衡算求得

$$y=\frac{L}{V}(x-x_f)+y$$

这样可以在图上画上操作线。接着以（x_f、y_1）点出发在操作线之间画阶梯。即可求出完成给定分离要求所需的理论级数（参看图 2-10）。

对于较为复杂的情况，也可以用图 2-11 查出一定分离要求和萃取因子 ε 条件下所需的理论级数 N。对于一些更为复杂的体系，则需用计算机软件求解。

2.3.3　连续逆流萃取过程

在各类萃取设备中，混合澄清槽是典型的逐级接触萃取设备，填料萃取塔是典型的连续接触萃取设备。其它各种塔式萃取设备，有的接近于逐级接触萃取设备，如筛板塔、转盘萃取塔（RDC）等，有的则接近于连续接触萃取设备如脉冲筛板塔和震动筛板塔等。多级逆流萃取和连续逆流萃取的计算方法有很多相似之处，如都是从物料衡算方程式和相平稳关系式出发。但是两者的计算公式也有较大的差别。前者依赖于平衡级的概念而后者基于传质速率方程式。

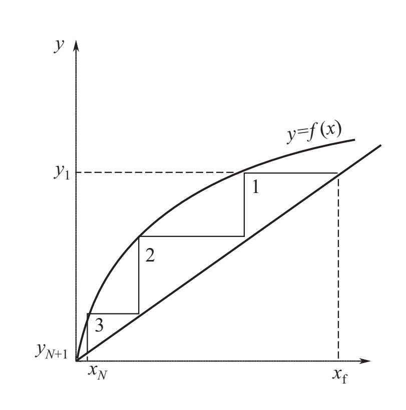


图 2-10　简捷计算图解法

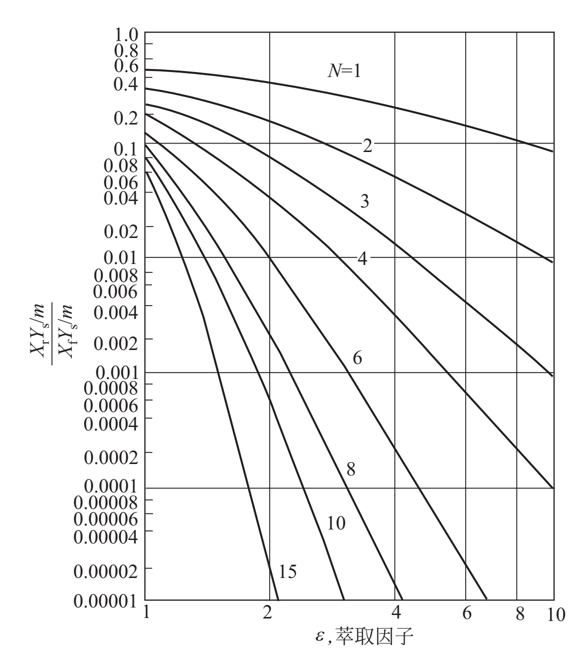


图 2-11　计算理论级数的图解

对于分配系数为常数的简单情况，多级逆流萃取的主要计算公式已列于表 2-8。这里再简单介绍连续逆流萃取的计算方法。

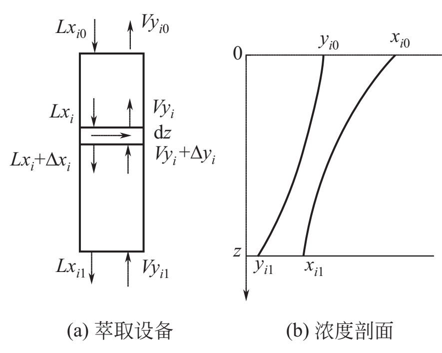


图 2-12　连续逆流萃取过程

连续逆流萃取设备及设备内两相浓度分布如图 2-12所示。设水相流量为 L，有机相流量为 V，在设备内任一截面，水相和有机相中 i 组分的浓度分别用 x_i 和 y_i 表示，其单位为mol/L。为便于分析，假定两相在设备内作柱塞流动（plug flow），即在设备内的同一截面上，每一相的各流股流速都相等。

在溶质从水相向有机相传递的情况下，在设备内任一微分高度 dz 内，联立物料衡算和传质速率方程式，可以得到

$$L\mathrm{d}x_i = K_{\mathrm{ox}}\alpha S(x_i - x_i^*)\mathrm{d}z \tag{2-38}$$

$$\mathrm{d}z = \frac{L}{K_{\mathrm{ox}}\alpha S}\cdot\frac{\mathrm{d}x}{x-x^*} \tag{2-39}$$

此式沿柱高积分后得到

$$\text{柱高}\quad Z = \frac{L}{K_{\mathrm{ox}}\alpha S}\cdot\int_{x_1}^{x_0}\frac{\mathrm{d}x}{x-x^*} \tag{2-40}$$

式中，积分号外的项称为传质单元高度，用 HTU 表示

$$(HTU)_{\mathrm{oxp}} = \frac{L}{K_{\mathrm{ox}}\alpha S} = \frac{U_{\mathrm{x}}}{K_{\mathrm{ox}}\alpha} \tag{2-41}$$

传质单元高度反映设备的动力学特性，它的数值反映传质速率的大小。

式(2-40) 中积分号内称为用水相浓度表示的总传质单元数，用 NTU 表示

$$(NTU)_{\text{oxp}}=\int_{x_1}^{x_0}\frac{\mathrm{d}x}{x-x^*} \tag{2-42}$$

它综合表示了分离要求和分离难易程度两方面的因素。

当平衡线为直线时，平衡关系为 $x^*=y/\alpha$，物料衡算式为

$$y=\frac{L}{V}x-\left(\frac{L}{V}x_0-y_0\right) \tag{2-43}$$

将它们代入式(2-42) 并整理后可以求得

$$(NTU)_{\text{oxp}}=\frac{x_0-x_1}{(x-x^*)_{1\text{m}}} \tag{2-44}$$

式中，$(x-x^*)_{1\text{m}}$为对数平衡浓度差

$$(x-x^*)_{1\text{m}}=\frac{(x_0-x_0^*)-(x_1-x_1^*)}{\ln\dfrac{x_0-x_0^*}{x_1-x_1^*}} \tag{2-45}$$

式(2-45) 除了可以计算传质单元数 $(NTU)_{\text{ox}}$外，还可以加深对传质单元数的物理意义的理解。从式中可以看出，NTU 在数值上等于萃取设备浓度变化（x_0-x_1）为对数平衡浓度差的倍数。当 $x_0-x_1=(x-x^*)_{1\text{m}}$时，这个萃取设备相当于一个传质单元，其高度就是传质单元高度（参看图 2-13）。

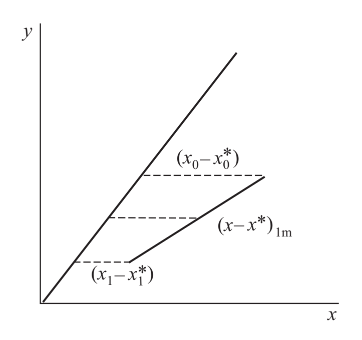


图 2-13　传质单元

传质单元数的计算方法虽然比较符合连续逆流传质过程的物理模型，但是当平衡线为曲线时，需要采用图解积分的办法；而对于多组分复杂平衡关系的萃取过程，尚缺乏成熟的计算方法。因此工程上也常常采用理论级当量高度的方法进行计算。此时，萃取设备高度 L 可以用下式表示

$$L=N_{\text{T}}\cdot He \tag{2-46}$$

式中　N_{T}——萃取过程所需要的理论级数；

He——理论级当量高度，有些文献也用 $HETP$ 来表示。其物理意义是两相逆流通过 He 高的一段萃取设备后，其萃取分离效果相当于一个理论级。

比较式(2-46) 和式(2-40) 并经过推导后可以求得，连续逆流萃取的传质单元数 $(NTU)_{\text{ox}}$和多级逆流萃取的理论级数 N_{T} 之间存在下列关系。

当 $\varepsilon\neq1$ 时

$$(NTU)_{\text{ox}}=\frac{N_{\text{T}}\ln\varepsilon}{1-1/\varepsilon} \tag{2-47}$$

而当 $\varepsilon=1$ 时

$$(NTU)_{\text{oxp}}=N_{\text{T}} \tag{2-48}$$

传质单元数也可以用图 2-14 迅速查出。

2.3.4　复合萃取

（1）流程和特点

复合萃取又称为分馏萃取或双溶剂萃取。它主要用于待分离的各组分分配系数差别较小或分离要求很高的情况。以辐照核燃料后处理过程中的共去污柱为例，要求铀、钚的回收率在99.9%以上，而同时除去 99.9%以上的原料液中的裂变产物。在这种情况下，用简单的多级

逆流萃取过程就很难满足要求了。因此需要在萃取段之上，加上一段洗涤段。对于环丁砜芳烃抽提过程的萃取塔，由于必须控制富溶剂中重非芳烃的含量，因此也设有洗涤段。图 2-15 即为一个复合萃取（或分馏萃取）串级的示意图。从串级中部加入的原始料液先在萃取段中与从串级底部加入的萃取剂逆流接触。富集被萃组分并含有部分杂质的萃取剂从萃取段顶部流出后，即进入洗涤段底部。在洗涤段中，萃取剂与从洗涤段顶部加入的洗涤剂逆流接触，分配系数较小的杂质或另一种组分被反萃取到洗涤液中，被萃组分则主要保留在萃取剂中。因而从洗涤段顶排出的萃取剂中，被萃组分的纯度大大提高。洗涤段底部排出的洗涤液与料液汇合后一并进入萃取段。从萃取段底部排出的萃残液中主要含有杂质组分或另一种分配系数小的组分，被萃组分的含量很低，因而其萃取率很高。

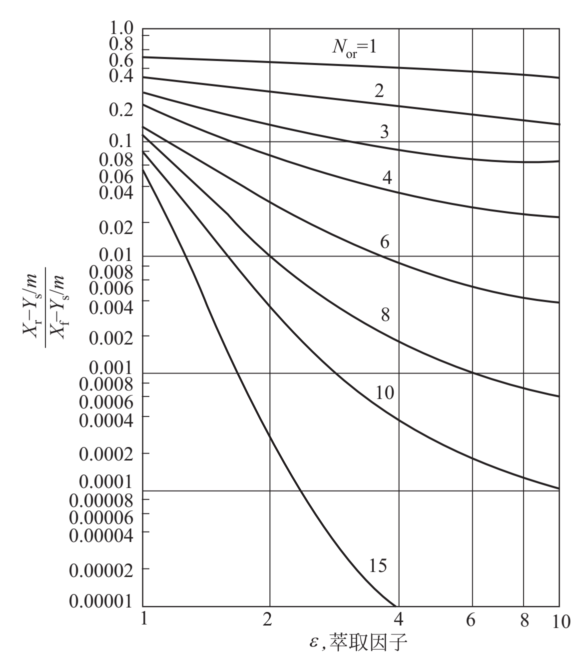


图 2-14　传质单元数的图解

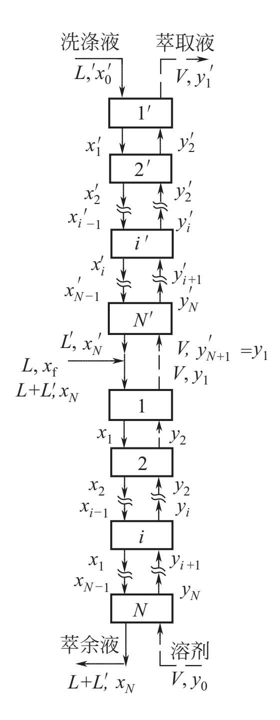


图 2-15　复合萃取的流程

在复合萃取流程中，料液流量一般用 L 表示，洗涤液流量用 L'表示，溶剂流量则用 V 表示。级数及组分浓度的符号示于流程简图 2-15 上。

在复合萃取过程中，通常用萃取率ρ 及净化系数 D_f 来表示体系中各组分的提取、分离和纯化效果。若原始料液中被分离的两组分的 A 及 B，其中 A 和 B 的分配系数分别为 α_A 和 α_B，且 $\alpha_A > \alpha_B$。因而 A 是被萃取回收的组分，B 是被除去的组分。此时，组分 A 的萃取率ρ_A 为

$$\rho_A = \frac{\text{萃取液中组分 A 的量}}{\text{原料液中组分 A 的量}} = \frac{V y'_{A1}}{L x_{Af}} \tag{2-49}$$

从组分 A 中除去组分 B 的净化系数 D_{fB}定义为

$$D_{fB} = \frac{\text{萃取液中组分 A 与 B 浓度之比}}{\text{原始料液中组分 A 与 B 浓度之比}} = \frac{y'_{A1}/y'_{B1}}{x_{Af}/x_{Bf}} \tag{2-50}$$

（2）物料衡算和操作图

对于复合萃取，洗涤段和萃取段的操作方程都可以通过物料衡算求得。

从萃取段的第 j 级到第 N 级作第 i 组分的物料衡算（参看图 2-15）。

$$(L+L')x_{i,j-1}+Vy_{i0}=(L+L')x_{iN}+Vy_{ij} \tag{2-51}$$

亦即萃取段操作线方程为

$$y_{ij}=\frac{L+L'}{V}(x_{i,j-1}-x_{iN})+y_{i,N+1} \tag{2-52}$$

此式在操作图上是通过（x_{iN}，y_{i0}）点，而斜率为（$L+L'$)/V 的一条直线（参看图 2-16)。

与此相似，从洗涤段第 j'级到第 $1'$级作物料衡算，可以推导出洗涤段的操作线方程

$$y'_{i,j+1}=\frac{L'}{V}(x_{ij}-x_{i0})+y'_{i1} \tag{2-53}$$

此式在操作图上也是一条直线，其斜率为 L'/V，且通过（x_{i0}，y_{i1}）点（参看图 2-16)。

复合萃取的操作图具有下述特点：

① 每一组分有一张操作图，每张操作图上都有两条操作线。在加料处，$y_{ij}=y'_{i,N'+1}$。

② 萃取段和洗涤段操作线的交点横坐标 $x=x_f$。亦即两条操作线的交点必定在 $x=x_f$ 的垂直线上。此性质在复合萃取的图解法计算中十分重要。此性质可以联合两个操作线方程式(2-53）和式(2-54）并与全流程总物料衡算方程式比较后推导出来。

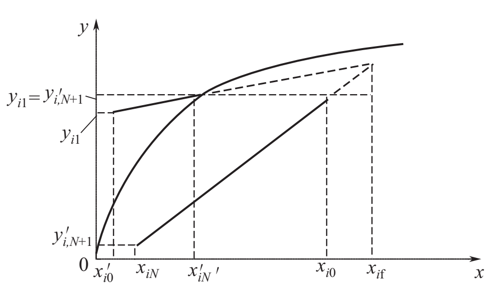


图 2-16　复合萃取的操作图

（3）操作条件的选择原则

在生产实践中，经常遇到利用复合萃取分离两种或多种组分的情况，假定在一般情况下，被分离的两组分为 A 和 B，已知 $\alpha_A>\alpha_B$。操作条件的选择应遵循下列原则。

① 对于 A 组分，为保证其有效萃取，必须使洗涤段的操作线和平衡线有一个交点，而同时使萃取段操作线在其进口端与平衡线有较大的距离［参看图 2-17(a)］。这样，在操作中洗涤段出口水相中 A 组分的浓度不会大于图中$x'_{AN'}$的位置，级数趋于无穷多时，也只能使其似等于$x'_{A,N'}$。与此同时，在萃取段的前几级中，存在较大的传质推动力，有利于 A 组分的萃取。

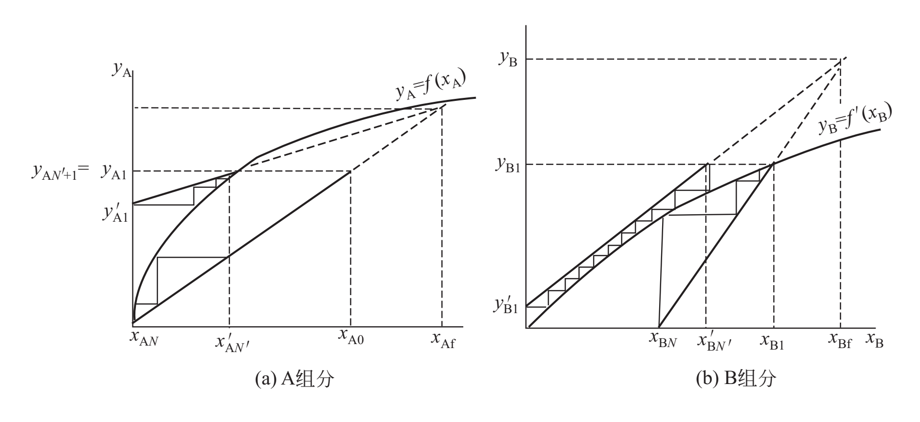


图 2-17　复合萃取操作条件合适时的操作图

② 对于 B 组分，需要通过萃取与洗涤使之与 A 组分有效的分离。为此，重要的是使其萃取段的操作线与平衡线有一个交点，而洗涤段的操作线位于平衡线上方并趋于发散。这样，即使萃取段级数很多，也只能使萃取液中 B 组分的浓度趋近于 y_{Bj}。而 x_{BN} 相当大［图 2-17(b)］。B 组分基本上留在萃残液中。在洗涤段中，无限平衡级可以使 x_{BN} 降低到近似为零。

如果操作线位置选择不当，也即萃取剂用量和洗涤剂用量选择不当，就无法达到所需的分

离要求。图 2-18(a) 中表示，当萃取剂用量 V 太低时，在 A 组分的操作图上，萃取段操作线和平衡线有一交点，理论级数再多，也无法提高 A 组分的萃取率ρ_A。在图 2-18(b) 中则表示，当洗涤剂用量 L'太低时，B 组分的操作图上，洗涤段操作线和平衡线有一个交点。因此 B 组分无法有效洗净，净化系数 D_{fB}很低。很明显，这两种情况都是应该避免的。

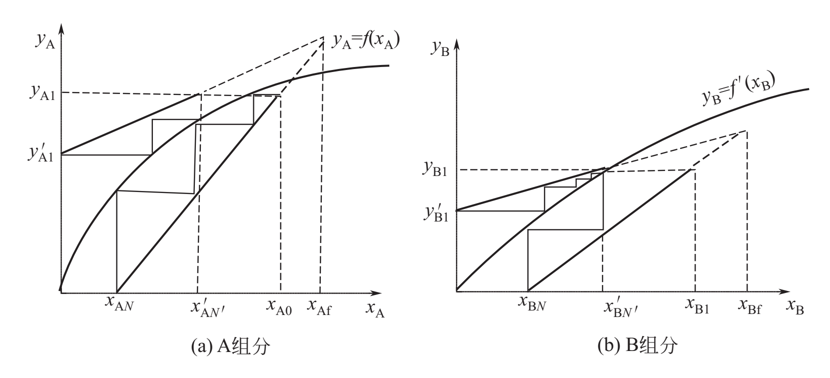


图 2-18　复合萃取操作条件不合适时的操作图

从以上分析可知，在复合萃取操作中，当其它条件固定时，有效的萃取与洗涤有赖于 L'/V和$(L+L')/V$ 的正确选择。在使用新鲜萃取剂，即 $y_{i0}=0$ 时，对于被萃取组分 A，要求$\alpha'_A>L'/V$ 和$\alpha_A>(L+L')/V$。而对于被洗涤组分 B，要求$\alpha'_B<L'/V$ 和$\alpha'_B<(L+L')/V$。

因而在萃取段　$$\alpha_A>L+L'/V>\alpha_B \tag{2-54}$$

在洗涤段　$$\alpha'_A>L'/V>\alpha'_B \tag{2-55}$$

从式(2-54)和式(2-55)也可以看出，在洗涤段中当萃取剂流量 V 一定时，最小洗涤剂用量 $L'_{min}=\alpha'_B V$。即

$$L'_{min}/V=\alpha'_B \tag{2-56}$$

可以选择洗涤剂和萃取剂之比等于两条平衡线的几何平均值，即

$$\frac{L'}{V}=\sqrt{\alpha_a\alpha_b} \tag{2-57}$$

而在萃取段中，当料液和洗涤剂流量（$L+L'$）一定时，最小萃取剂用量为$V_{min}=（L+L'）/\alpha_A$，亦即

$$\frac{(L+L')}{V_{min}}=\alpha_A \tag{2-58}$$

式(2-57) 和式(2-58) 也常称为洗涤段和萃取段极限流比的表达式。对于萃取剂中含有组分 A 或 B 即 $y_{i0}\neq 0$ 时，极限流比的计算公式略复杂一些，但同样可以由式(2-52) 和式(2-53) 推导[17]。当流比趋近于极限流比时，完成给定分离任务所需的理论级数趋于无穷大。因而在工艺条件选择时，必须避免这种情况。一般选择实际溶剂用量为最小溶剂用量的 1.2 倍，即

$$V=1.2V_{min} \tag{2-59}$$

(4) 复合萃取的图解法

针对给定的复合萃取分离任务，在选择了适当的萃取剂用量和洗涤剂用量后，就可以采用图解法来求取萃取段和洗涤段所需的理论级数了。对于假定两相互不相溶（即 L、V、L'为常数），萃取率ρ_A 和净化系数 D_{fB}很高的情况下，图解计算法相当简单。对于 $\alpha_A>\alpha_B$ 的情况，萃取段的理论级数在 A 组分的操作图上求取，而洗涤段的理论级数在 B 组分的操作图上求取。具体的计算步骤见例 2-5。

【例 2-5】 某溶剂萃取过程需分离关键组分 A 和 B，已知分配系数 $\alpha_A=1.6$，$\alpha_B=0.4$，原料中 A、B 两组分的质量分数分别为 $x_{Af}=0.15$ 和 $x_{Bf}=0.1$。萃取剂中不含溶质。若 L' ∶ $V=0.5$，$(L'+L)$ ∶ $V=0.9$，洗涤段理论级数 $N'=5$，萃取段理论级数 $N=4$，试求 A 组分的萃取率ρ_A 和 B 组分的去污系数 D_{fB}。

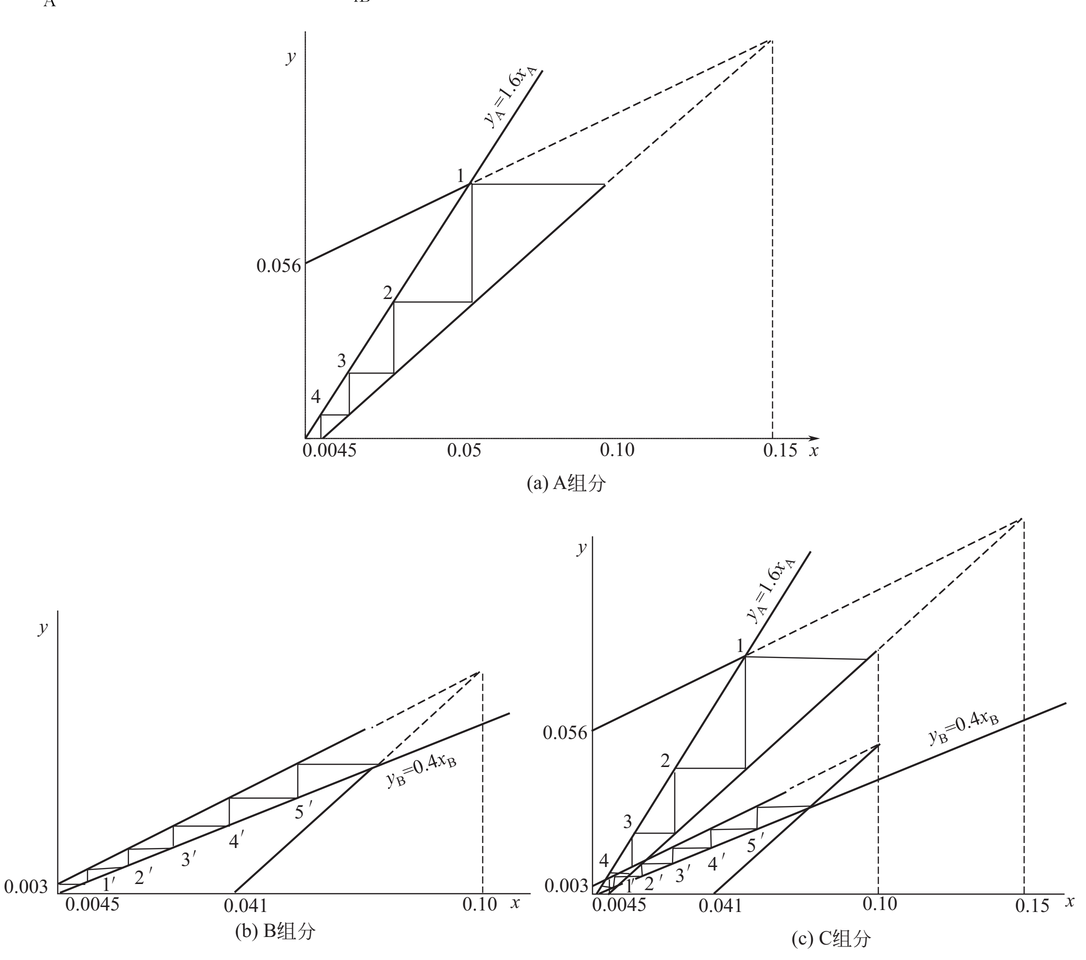


图 2-19 复合萃取的操作图

解 分别作出组分 A 和组分 B 的 y-x 图，见图 2-19(a) 和 (b)。由以上讨论可知：

① 对于 A、B 两组分，它们的萃取段和洗涤段的操作线分别相交于它们的进料浓度 x_{Af}和 x_{Bf}处。

② 组分 A 的洗涤段操作线和平衡线有一个交点，萃取段的理论级数在组分 A 的萃取段操作线和平衡线之间画阶梯求得。经试差后，萃取段 4 个理论级时，$x_{AN}=0.0045$，$y'_{A1}=0.056$

$$\rho_A=\frac{Vy'_{A1}}{Lx_{Af}}=\frac{10\times0.056}{4\times0.15}=93.3\%$$

③ 组分 B 的萃取段操作线和平衡线有一个交点。洗涤段的理论级数在组分 B 的洗涤段操作线和平衡线之间画阶梯求得。经试差，洗涤段 5 个理论级时

$$D_{fB}=\frac{y'_{A1}/y'_{B1}}{x_{Af}/x_{Bf}}=\frac{0.056/0.003}{0.15/0.1}=12.4$$

④ 为了进一步说明复合萃取的特点，也可以把 A 组分和 B 组分的操作图合并画在一起

[图 2-19(c)]。从图可以清楚地看出，对于 A、B 两组分，有两条不同的平衡线，它们有各自的萃取段和洗涤段的操作线，位置各不相同。但是，两组分萃取段操作线的斜率相等，互相平行，两组分洗涤段操作线的斜率也相等和互相平行。萃取段的理论级数在组分 A 的萃取段操作线和平衡线之间画出，而洗涤段的理论级数在组分 B 的洗涤段操作线和平衡线之间画出。

(5) 复合萃取的代数解法

在假定两相互不相溶和被分离的 A、B 两组分在萃取段和洗涤段的分配系数均为常数的情况下，可以用以下公式分别求取萃取段和洗涤段的理论级数 N 和 N'。

$$N=\frac{\lg\left[\dfrac{y'_{1A}(\varepsilon_A-1)}{a_A x_{NA}(1-1/\varepsilon'_A)}+1\right]}{\lg\varepsilon_A} \tag{2-60}$$

$$N'+1=\frac{\lg\left[\dfrac{\alpha_E x_{NB}}{y'_{1B}}\cdot\dfrac{(1/\varepsilon'_B-1)}{(1-\varepsilon_B)}+1\right]}{\lg(1/\varepsilon'_B)} \tag{2-61}$$

在根据分离要求计算出两组分在复合萃取级联两端的浓度 x_{NA}、x_{NB}、y'_{1B}后，即可很方便地根据两组分的萃取因子 ε_A、ε'_A、ε_B、ε'_B算出所需的萃取段和洗涤段的理论级数 N 和 N'。

对于给定萃取率ρ_A 和净化系数 D_{Bf}的情况，也可以对式 (2-60) 和式(2-61) 稍加变换后根据以下两式更方便地计算出 N 和 N'。

$$N=\frac{\lg\left[\dfrac{\rho_A}{1-\rho_A}\dfrac{(1-1/\varepsilon_A)}{(1-1/\varepsilon'_A)}+1\right]}{\lg\varepsilon_A} \tag{2-62}$$

$$N'+1=\frac{\lg\left[\left(\dfrac{D_{fB}}{\rho_A}-1\right)\cdot\dfrac{(1/\varepsilon'_B-1)}{(1/\varepsilon_B-1)}+1\right]}{\lg(1/\varepsilon'_B)} \tag{2-63}$$

这两个公式特别适用于各种设计方案的比较和流比的优选。

2.3.5 用于复杂体系的矩阵解法

图解计算虽有物理概念比较清楚，计算过程比较直观的优点，但对于组分复杂体系的萃取，往往需要进行试差计算，过程比较烦琐，计算误差也比较大。所以有必要介绍计算逐浓度分布的矩阵解法。这种方法的优点是，不论级数多少，解线性方程的顺序都是相同的。这样便于编程序和用电子计算机进行运算。计算迅速而且结果精确性高。可用于两相流量，各组分分配系数逐级变化的情况。

图 2-8(b)所示的多级逆流萃取流程，对于级分 i，对各级作物料算可以求得

$$\left.\begin{aligned}
&Lx_{i0}+Vy_{12}=Lx_{i1}+Vy_{i1}\\
&Lx_{i1}+Vy_{13}=Lx_{12}+Vy_{i2}\\
&\cdots\cdots\\
&Lx_{i,j-1}+Vy_{1,j+1}=Lx_{ij}+Vy_{ij}\\
&\cdots\cdots\\
&Lx_{i,N-2}+Vy_{1N}=Lx_{i,N-1}+Vy_{i,N-1}\\
&Lx_{i,N-1}+Vy_{1,N+1}=Lx_{iN}+Vy_{iN}
\end{aligned}\right\} \tag{2-64}$$

各级平衡关系为

$$y_{ij}=\alpha_{ij}x_{ij}$$

i 组分在第 j 级的萃取因子可以表达为

$$\varepsilon_{ij}=\frac{V}{L}\alpha_{ij} \tag{2-65}$$

为了便于进行矩阵计算，将物料衡算式中的 y_{ij} 用 x_{ij} 和 ε_{ij} 等来代替，整理和简化后，对于 i 组分，其物料衡算方程组可以表达为

$$\left.\begin{array}{l}-(1+\varepsilon_{i1})x_{i1}+\varepsilon_{i2}x_{i2}=-x_{i0}\\ x_{i1}-(1+\varepsilon_{i2})x_{i2}+\varepsilon_{i3}x_{i3}=0\\ \cdots\\ x_{ij-1}-(1+\varepsilon_{ij})+\varepsilon_{ij+1}x_{ij+1}=0\\ \cdots\\ x_{i,N-2}-(1+\varepsilon_{i,N-1})x_{i,N-1}+\varepsilon_{iN}x_{iN}=0\\ x_{i,N-1}-(1+\varepsilon_{iN})x_{iN}=-\dfrac{V}{L}y_{i0}\end{array}\right\} \tag{2-66}$$

此线性方程组可以用矩阵形式来表示。

其一般形式为

$$\begin{bmatrix}B_{11} & C_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0\\ A_{12} & B_{12} & C_{12} & 0 & & 0 & 0 & 0\\ 0 & A_{13} & B_{13} & C_{13} & \cdots & 0 & 0 & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & 0 & & A_{i,N-1} & B_{i,N-1} & C_{i,N-1}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & A_{iN} & B_{iN}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_{i1}\\ x_{i2}\\ x_{i3}\\ \cdots\\ x_{i,N-1}\\ x_{iN}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}D_{i1}\\ D_{i2}\\ D_{i3}\\ \cdots\\ D_{i,N-1}\\ D_{iN}\end{bmatrix} \tag{2-67}$$

式中,对于 $j=1$,$B_{i1}=-(1+\varepsilon_{i1})$；$C_{i1}=\varepsilon_{12}$，$D_{i1}=-x_{i0}$。

对于 $j=2$ 到 $N-1$；$A_{ij}=1$；$B_{ij}=-(1+\varepsilon_{ij})$；$C_{ij}=\varepsilon_{ij+1}$；$D_j=0$。

对于 $j=N$；$A_{iN}=1$；$B_{iN}=-(1+\varepsilon_{iN})$；$D_{iN}=-\dfrac{V}{L}y_{i,N+1}$。

与多级逆流萃取的矩阵解法相似，对于复合萃取过程，也可以列出各级的物料衡算式。在把各级平衡关系代入物料衡算式后，可以得到仅含有水相浓度的线性方程组式(2-68)。

$$\left\{\begin{array}{l}-(1+\varepsilon'_{i1})x'_{i1}+\varepsilon'_{i2}x'_{i2}=-x'_{i0}\\ x'_{i1}-(1+\varepsilon'_{i2})x'_{i2}+\varepsilon'_{13}x'_{13}=0\\ \cdots\\ x'_{i,\mathrm{f}-1}-(1+\varepsilon'_{i\mathrm{f}})x'_{i\mathrm{f}}+\varepsilon'_{i,\mathrm{f}+1}x'_{i,\mathrm{f}+1}=0\\ \cdots\\ x'_{i,N'-1}-(1+\varepsilon'_{iN'})x'_{iN'}+\left(\dfrac{L+L'}{L'}\right)\varepsilon'_{i1}x'_{i1}=0\\ \left(\dfrac{L'}{L+L'}\right)x'_{iN}-(1-\varepsilon'_{i1})x'_{i1}+\varepsilon_{i2}x_{i2}=-\left(\dfrac{L'}{L+L'}\right)x_{i\mathrm{f}}x_{i1}-(1+\varepsilon_{12})x_{12}+\varepsilon_{13}x_{13}=0\\ \cdots\\ x_{i,j-1}-(1+\varepsilon_{ij})x_{ij}+\varepsilon_{i,j+1}x_{i,j+1}=0\\ \cdots\\ x_{i,N-1}-(1+\varepsilon_{iN})x_{iN}=-\left(\dfrac{V}{L+L'}\right)y_{i0}\end{array}\right\}$$

(2-68)

式中，下标 i 表示 i 组分，下标 j' 表示洗涤段中任意一级 j'，而下标 j 表示萃取段中任意一级 j。与描述多级逆流萃取过程的线性方程组式(2-66) 比较后可以看出，它们形式上很相似。只是根据复合萃取的特点，在洗涤段和萃取段交界的两级（即洗涤段第 N' 级和萃取段第 1 级）的方程式比较特殊。它们反映了复合萃取加料级上下特有的物料衡算关系。而其它各级的方程式与描述多级逆流萃取过程的相应方程式完全相似。对于复合萃取过程中的 i 组分，在 $N'+N$ 级中，共列出了 $N'+N$ 个方程。假定各级两相流量和萃取用于 ε'_{ij} 和 ε_{ij} 为已知，上述方程组有 $N'+N$ 个未知数，即 i 组分在 $N'+N$ 级中的水相浓度。因而可以求解。

此线性方程组也可以用式(2-67) 相似的矩阵形式表示，对于这类三对角矩阵，已经发展了多种求解的计算程序。这些方法大多是基于 Newton-Rapson 法，有些则作了近似和简化。Holland[18] 等曾对单 θ 点、直接迭代法，多 θ 法、Tierney 法和 Hanson 等方法作了详细的比较和讨论。也有许多经过验证的计算机程序可供选用。在精馏一章介绍过的一些商用的化工模拟计算软件如 Aspen-plus，pro-Ⅱ等原则上也可以用于萃取过程，在此不再赘述。由于许多液-液萃取体系非理想性强，体系物性数据比较缺乏，在使用商用化工模拟软件时往往需要较大的二次开发工作量。

2.4 考虑纵向混合的萃取塔的设计计算

2.4.1 萃取塔内的纵向混合

在萃取柱内，两相逆流流动的情况是比较复杂的。以最简单的喷淋萃取柱为例，如果重相为连续相，轻相分散成液滴自下而上地与重相逆流流动。两相的流动情况和理想的柱塞流动情况有很大的差别。例如：

① 连续相在流动方向上速度分布不均匀。

② 连续相内存在涡流漩涡，局部速度过大处，可能夹带分散相液滴，造成分散相的返混。

③ 分散相液滴群存在一定的液滴直径分布，大小不均匀，液滴速度分布也不均匀，这样可能造成部分液滴的前混。

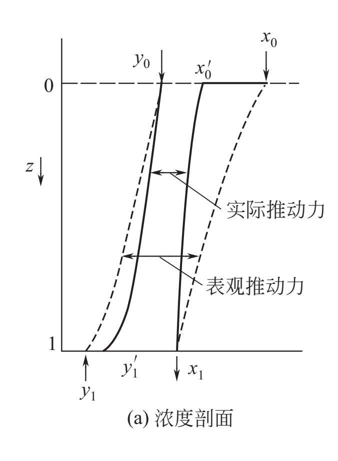
④ 当分散相流速较大时，也会引起液滴周围连续相液体的返混。

对于比较复杂的机械搅拌萃取柱或脉冲萃取柱，外界输入能量虽有粉碎液滴和强化传质的作用，但是当搅拌过度时，也会使返混加剧。

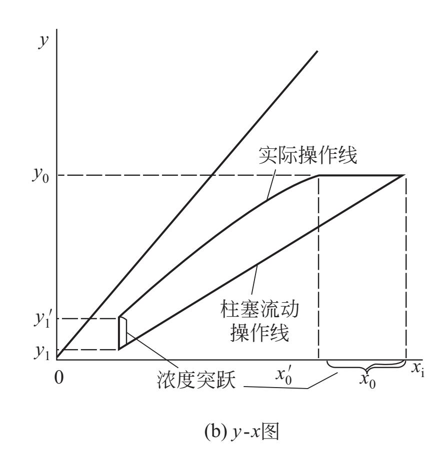
通常，把导致两相流动非理想性和使两相停留时间有一分布的各种现象统称为纵向混合或轴向混合。纵向混合包括返混、前混等各种混合现象。

纵向混合对萃取柱的性能产生很不利的情况，它不仅降低了传质推动力，而且降低了萃取柱的处理能力。由于纵向混合，在两相入口处形成浓度的突然变化，即浓度突跃。在萃取柱内造成溶质的纵向传递，会大大降低萃取柱内的传质推动力。图 2-20(a) 示出了作柱塞流的萃取柱和具有纵向混合的萃取柱的浓度分布曲线。图 2-20(b) 画出两种情况下的 y-x 图。通常把柱塞流情况（即忽略纵向混合影响）的传质推动力称为表观传质推动力。由图可以看出，有纵向混合时的真实推动力要比表观推动力低得多。

纵向混合对精馏、吸收等气液传质设备的性能也有不利的影响。但是由于液-液萃取过程中两相密度差小，黏度大，因此纵向混合对萃取设备的不利影响更为严重。Hanson[19] 指出，对于一些大型搅拌萃取塔，可能有 90% 的塔高是用来补偿纵向混合的不利影响的。因此，如果不考虑纵向混合，在模型柱内测定的传质系数和生产装置中测定的数据的差别将会很大。因此，可靠地进行萃取柱的放大设计往往是很困难的。为了发展比较可靠的考虑纵向混合的萃取



(a) 浓度剖面



(b) y-x图

图 2-20　萃取塔中的纵向混合

塔的设计计算方法，有必要对萃取塔的数学模型进行深入的研究。

2.4.2　考虑纵向混合的萃取塔的数学模型

近 20 年来，人们对萃取柱的纵向混合进行了大量的研究工作，发展了多种数学模型，如级模型、返流模型、扩散模型、前混模型、组合模型和群体平衡模型等。这些模型都是对萃取柱中的相际传质过程做了一定的假设，推导了各自考虑纵向混合的描述萃取柱内传质过程的微分方程组，并发展了相应的近似解法。然后，再通过实验来验证这些模型。理论预测和实验结果越接近，也就表示这种模型越接近实际情况。据 Misek 等报道[20]，考虑纵向混合的影响以后，从 50mm 直径的模型转盘萃取塔所测得的总传系数与 2m 直径的工业转盘萃取塔的标定数据基本一致。因此，近年来在萃取设备的设计计算中，均已考虑纵向混合的影响，设计方法有了较大的改进。然而，由于问题的复杂性，仍有大量问题有待进一步研究。

（1）级模型（stage model）

这种模型将萃取柱分成若干完全混合的级。两相流体离开每一级的浓度与该相在级内的浓度相同。在此模型中，仅用所需的级数来表示纵向混合程度。

这种单参数模型的计算方法比较简单。但是仅能用于两相中纵向混合程度大致相同，以及纵向混合对传质的影响不很严重的情况。

（2）扩散模型（dispersion model）[21～24]

这种模型假定，由于纵向混合的影响，在连续逆流传质过程中，除了相际传质以外，每一相中都还存在着从高浓端向低浓端的传质过程。溶质在柱高方向的传递速率和该相的浓度梯度成正比，其比例系数分别称为 x 相和 y 相的纵向扩散系数。

这样，萃取柱内的纵向混合用两相的纵向扩散系数来表示。由于这种模型在连续逆流传质设备中应用很广，因此，将在下节较为详细地介绍这种模型的数学描述和有代表性的近似解法。

（3）返流模型（backflow model）[21,25,26]

这种主要用于逐级接触式萃取设备的模型假定，每一级内两相完全混合，但当每一相流体向前流动时，都有一股与主流方向相反的流体返回上一级。返向流动的流体与该相主体体积之比用 β_i 表示，称为返流比。返流模型可以用于非线性平衡关系，两相流量、传质速率和纵向混合沿各级发生变化的复杂情况，比较适合于在计算机上迅速求解。

当返流模型的级数大于 10 时，用扩散模型和返流模型所得到的计算结果基本相同，两种

模型的参数可以互相换算。

(4) 考虑前混的组合模型（combined mode with forward mixing）[27～29]

近年来的研究工作表明，用描述连续相的同样办法来描述分散相的纵向混合特性，很难使萃取柱传质过程的模型化取得良好的结果。由于分散相液滴直径存在一定的分布，使液滴的运动速度、在柱内的停留时间以及在各级的浓度也有所不同。这样与分散相径向浓度完全均匀的情况相比较，液滴直径分布引起的前混现象降低了柱内的有效传质推动力，改变了柱内的浓度剖面。不同直径范围的液滴群的浓度有不同的变化规律，与假定柱内两相作柱塞流动时的物料衡算线（操作线）有不同程度的偏离。由于前混的影响，柱内的有效传质推动力下降了。

组合模型用扩散模型或返流模型描述连续相的传质和纵向扩散，而用前混模型描述分散相的传质过程，比较符合一些萃取柱内的实际操作情况。但是，在计算中需要有关分散相液滴直径分布、传质系数和液滴运动速度对液滴直径的依赖关系等补充的信息，需要大量实验工作的配合。

(5) 群体平衡模型（population balance model）[30]

此模型在考虑前混的基础上进一步考虑了液滴的互相作用和粉碎、聚合机理，可以更为精确地描述萃取塔内两相的流体力学和传质行为。对于加深对萃取塔十分复杂的两相流动和传质过程的理解和研究工作的深入具有重要的意义。但是由于萃取塔内液滴群的行为过于复杂，模型参数太多，目前尚不能用于可靠的放大设计。

最后还应指出，由于萃取柱内的两相流体力学和传质过程比较复杂，上述几种模型在不同程度上都存在一些局限性，即使是应用最广泛的扩散模型也不例外。例如一些研究工作者指出，扩散模型的主要缺点是假定整个柱内的状态（包括液滴直径、分散相存留分数等参数）是均匀的，这和实际情况有出入。特别是对分散相来说，当其通过单位截面的流量比较小，输入能量较低时，实验结果和理论计算结果相差较大。他们认为，更完善的模型必须考虑液滴直径和分散相存留分数等参数的变化规律，液滴群的分散-聚合-再分散的循环以及界面现象等。

2.4.3 扩散模型及其近似解法

(1) 扩散模型

扩散模型假定，由于纵向混合的影响，在连续逆流传质过程中除了相际传质以外，每一相中还存在着从高浓端向低浓端的传质过程。溶质在柱高方向的传递速率和该相的浓度梯度成正比，即

$$\left.\begin{aligned} n_{\mathrm{x}} &= -E_{\mathrm{x}}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z} \\ n_{\mathrm{y}} &= -E_{\mathrm{y}}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z} \end{aligned}\right\} \tag{2-69}$$

这就是说，此模型可用描述分子扩散过程的 Fick 定律的形式来描述由于纵向混合所引起的柱高方向的溶质传递。式中比例系数 E_{i} 称为某一相的纵向扩散系数。其因次式为 $[L^2T^{-1}]$。纵向扩散系数可以通过实验测定❶。

❶ 纵向扩散系数经常用示踪的方法测定。例如，在示踪剂注入点下游两点取样的动态方法中，测出取样点的 E 函数以后，即可以算出两个取样点的分散度 σ_1^2、σ_2^2，以及表示纵向混合的 Peclet 准数。

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (\theta - 1)^2 E(\theta)\mathrm{d}\theta$$

$$\Delta(\sigma^2) = (\sigma_2^2) - (\sigma_1^2) = 2/PeB$$

详细的测定和计算方法请参阅有关专著[29]。

根据扩散模型，萃取柱中的传质过程可以用图 2-21 来表示。

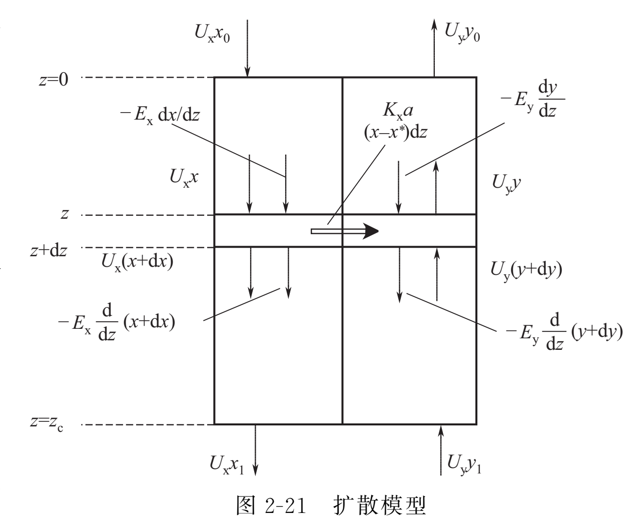


图 2-21　扩散模型

图中 x 和 y 分别表示溶质在水相和有机相中的浓度，U_x 和 U_y 分别表示水相和有机相的空塔速度，E_x 和 E_y 分别表示两相的纵向扩散系数。设柱高为 z，柱横截面积为 F，分析柱高 Z 处的微分柱段 dz 内的传质情况，对水相而言，相际传递的溶质量为 $K_{(w)}\alpha(x-x^*)Fdz$。单位时间内水相流进和流出 dz 柱段的溶质量分别为 U_xF_x 和 $U_xF(x+dx)$。由于纵向扩散进入和流出 dz 柱段的溶质量分别为 $-E_xF(dx/dz)$ 和 $-E_xF[d(x+dx)/dz]$。在 dz 柱段内作水相溶质的物料衡算，整理后可以得到

$$E_x\frac{d^2x}{dz^2}-U_x\frac{dx}{dz}-K_{(w)}\alpha(x-x^*)=0 \tag{2-70}$$

同样在 dz 柱段内作有机相溶质的物料衡算，整理后可以得到

$$E_y\frac{d^2y}{dz^2}-U_y\frac{dy}{dz}-K_{(w)}\alpha(x-x^*)=0 \tag{2-71}$$

式(2-70) 和式(2-71) 就是以扩散模型描述萃取柱内传质情况的微分方程组。

为了便于计算，我们引入下述无量纲变量。

① 柱的 Peclet 准数 Pe_xB 和 Pe_yB。

② 萃取因子 $\varepsilon=\alpha U_y/U_x$。

③ 真实的总传质单元数 N_{0x}和 N_{0y}。这里

$$N_{0x}=K_{(w)}\alpha L/U_x(=L/H_{0x})$$
$$N_{0y}=K_{(w)}\alpha L/U_y(=L/H_{0y})$$

④ 无量纲高度 $Z=z/L$。

⑤ 无量纲浓度 $C_x=x/x_0, C_y=y/x_0$。

⑥ 广义浓度 X 和 Y，这里

$$X=\frac{x-x_1^*}{x_0^*-x_1^*} \tag{2-72}$$

$$Y=\frac{y-y_1}{y_0-y_1} \tag{2-73}$$

应用这些无量纲变量，重新整理式(2-70)和式(2-71)，得到下列无量纲方程式

$$\frac{d^2C_x}{dZ^2}-Pe_xB\frac{dC_x}{dZ}-N_{ox}Pe_xB(C_x-C_x^*)=0 \tag{2-74}$$

$$\frac{d^2C_y}{dZ^2}-Pe_yB\frac{dC_y}{dZ}+N_{oy}Pe_yB(C_x-C_x^*)=0 \tag{2-75}$$

如果用广义浓度 X 和 Y 表示，则可得到

$$\frac{d^2X}{dZ^2}-Pe_xB\frac{dX}{dZ}-N_{ox}Pe_xB(X-Y)=0 \tag{2-76}$$

$$\frac{d^2Y}{dZ^2}+Pe_yB\ \frac{dY}{dZ}+\frac{1}{\varepsilon}N_{ox}Pe_xB(X-Y)=0 \tag{2-77}$$

方程组的边界条件为

$$\left.\begin{aligned}&Z=0\text{ 时}\\&-(dC_x/dZ)=Pe_xB(1-C_{x0})\\&-(dC_y/dZ)=0\\&Z=1\text{ 时}\\&-(dC_x/dZ)=0\\&-(dC_y/dZ)=Pe_yB(C_{y1}-C'_y)\end{aligned}\right\} \tag{2-78}$$

进行实验研究和设计计算时，可以根据具体情况分别选用这些方程式。

(2) 扩散模型的近似解法

根据边界条件式(2-78)，可以解扩散模型的微分方程组，求出萃取柱内的浓度分布和完成一定分离任务所需要的柱高。但是解析法相当复杂，为了利用扩散模型解决有关工程设计问题，发展了一些简易的近似解法。其中，以 Miyauchi 等发展了的近似解法[24]较为实用。

这种近似解法把按柱塞流模型计算得到的传质单元高度称为表观传质单元高度，用 $(HTU)_{oxp}$ 或 H_{oxp} 表示，即本章第一节计算得到的 $(HTU)_{(w)}$。把扣除纵向混合影响的传质单元高度称为真实传质单元高度，用 $(HTU)_{ox}$ 或 H_{ox} 表示。H_{ox} 值也可以根据传质系数计算，即 $H_{ox}=U_x/K_{(w)}\alpha$。他们还把由于纵向混合使传质单元增加的高度称为分散单元高度，用 $(HTU)_{oxd}$ 或 H_{oxd} 表示。三者之关系用下式表示

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+(HTU)_{oxd} \tag{2-79}$$

这样就把复杂的萃取柱的传质特性分解成几方面的问题来处理：① 测定或计算扣除纵向混合影响的实际传质单元高度 H_{ox}；② 估计由于纵向混合所增加的分散单元高度 H_{oxd}；③ 将两者相加得到表观传质单元高度 H_{oxp}。这种近似解法能较为可靠地解决萃取柱的扩大设计问题。

这种近似解法的计算程序见图 2-22，有关步骤分别说明如下。

设计计算的原始数据除了两相进出口浓度 x_0、x_1、y_0 和 y_1，两相比流速 $U_x=L/F$ 和 $U_y=V/F$ 以及平衡关系$y=\alpha x$以外，还需要表示两相纵向混合程度的纵向扩散系数 E_x 和 E_y，以及真实的传质单元高度 $H_{ox}=U_x/[K_{(w)}\alpha]$。

两相作柱塞流动时的传质单元数 $(NTU)_{oxp}$用上节介绍的式(2-42) 或式(2-44) 计算，例如水相传质单元数用式(2-42) 表示为

$$(NTU)_{oxp}=\int_{x1}^{x0}\frac{dx}{x-x^*}$$

相应的表观传质单元高度用式(2-41)计算,如柱高为 L 时

$$(HTU)_{oxp}=L/(NTU)_{oxp}$$

根据扩散模型微分方程组的解析解法，发现当萃取因子 $\varepsilon=\alpha V/L=1$ 时，真实传单元高度 $(HTU)_{ox}$和表观传质单元高度$(HTU)_{oxp}$之间存在着下列的简单关系

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+\frac{E_x}{U_x}+\frac{E_y}{U_y} \tag{2-80}$$

这样，根据已知条件，可以估算出 $\varepsilon=1$ 时的表观传质单元高度的初值，并进而计算出萃取柱高 L_0 的初值。

$$L_0=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp} \tag{2-81}$$

真实传质单元数$(NTU)_{ox}$为

$$(NTU)_{ox}=L_0/(HTU)_{ox} \tag{2-82}$$

分散单元高度可用下式求得

$$(HTU)_{oxd}=\frac{L_0}{(Pe)_0+\ln\varepsilon/(1-1/\varepsilon)} \tag{2-83}$$

式中，$(Pe)_0$ 为综合考虑两相纵向混合程度的总Peclet准数，它和两相的Peclet准数存在下列关系

$$\frac{1}{(Pe)_0}=\frac{1}{f_x Pe_x \varepsilon}+\frac{1}{f_y Pe_y} \tag{2-84}$$

而系数 f_x 和 f_y 可根据下式计算

$$\left.\begin{aligned} f_x&=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{1.5}} \\ f_y&=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{-0.5}} \end{aligned}\right\} \tag{2-85}$$

计算出$(HTU)_{oxd}$以后，根据式(2-79)可以求出$(HTU)_{oxp}$的第一次试算值，并进而算出柱高的第一次试算值

$$L=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp}$$

比较柱高的初值的第一次试算值。若两者相等，计算结束；若两者相差较大，令 $L_0=L+\Delta L$，再进行计算（参看图2-22），直到两者的误差在允许范围之内为止。详细的计算过程可参看下例。

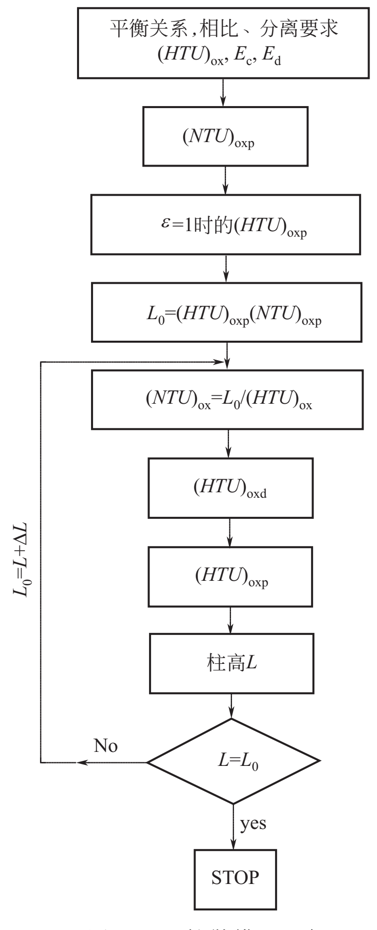


图2-22 扩散模型近似解法计算程序

【例2-6】 在中间试验已经确定的操作条件下，某萃取柱的允许比流速为$U_x=2.42\times10^{-3}$m/s，$U_y=6.17\times10^{-3}$m/s。平衡关系为 $y=0.655x$。经实验测定真实传质单元高度$(HTU)_{ox}=1.05$m，纵向扩散系数 $E_x=1.49\times10^{-3}$ m²/s，$E_y=4.47\times10^{-3}$ m²/s。根据分离要求，已计算出所需的表观传质单元数$(NTU)_{oxp}=6.78$，试求萃取柱的高度 L。

解 按图2-22所示顺序计算。根据式(2-80)得

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+\frac{E_x}{U_x}+\frac{E_y}{U_y}=1.05+\frac{1.49\times10^{-3}}{2.42\times10^{-3}}+\frac{4.47\times10^{-3}}{6.17\times10^{-3}}\text{m}=2.39\text{m}$$

根据式(2-81)得

$$L_0=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp}=2.39\times6.78\text{m}=16.2\text{m}$$

以此值作为柱高的初值，继续进行计算

$$(NTU)_{ox}=L_0/(HTU)_{ox}=16.2/10.5=15.4$$

接着按式(2-83)计算$(HTU)_{oxd}$，但事先必须计算 ε、f_x、f_y、Pe_x、Pe_y、$(Pe)_0$ 等值。

$$\varepsilon=\alpha U_y/U_x=0.655\times6.17\times10^{-3}/2.42\times10^{-3}=1.67$$

$$f=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{1.5}}=\frac{15.4+6.8\times1.67^{0.5}}{15.4+6.8\times1.67^{1.5}}=0.807$$

$$f=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{-0.5}}=\frac{15.4+6.8\times1.67^{0.5}}{15.4+6.8\times1.67^{-0.5}}=1.17$$

$$Pe_x=\frac{U_xL}{E_x}=\frac{0.242\times16.20}{1.49\times10^{-3}}=26.3$$

$$Pe_y=\frac{U_yL}{E_y}=\frac{0.617\times16.20}{4.47\times10^{-3}}=22.4$$

$$\frac{1}{(Pe)_0}=\frac{1}{f_xPe_x\varepsilon}+\frac{1}{f_yPe_y}=\frac{1}{0.807\times26.3\times1.67}+\frac{1}{1.17\times22.4}=0.0664$$

$$\therefore \qquad (Pe)_0=15.1$$

这样根据式(2-83)即可算出

$$(HTU)_{oxd}=\frac{L_0}{(Pe)_0+\ln\varepsilon/(1-1/\varepsilon)}=\frac{16.20}{15.1+\ln1.67/(1-1/1.67)}\text{m}=0.99\text{m}$$

根据式(2-79) 求得

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+(HTU)_{oxd}=(1.05+0.99)\text{m}=2.04\text{m}$$

这样柱高的第一次试算值为

$$L=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp}=2.04\times6.78\text{m}=13.83\text{m}$$

由于此值和柱高的初始值 $L_0=16.20$m 有较大出入，所以需要用试差法反复计算。最后得到 $L=13.76$m，即所需柱高约为 13.8m。

上述试差计算过程也可以通过电子计算机迅速求解。

2.5 萃取设备的分类和选型[31]

2.5.1 萃取设备的分类

由于液-液萃取过程的多样性，发展了多种多样的液-液萃取设备。它们具有不同的特点，可以分别用于各种不同的场合。萃取设备可以按不同的方法来分类。例如，可以根据它们的操作方式分为两大类：逐级接触式萃取设备和连续接触式萃取设备。前者由一系列独立的接触级所组成，混合澄清槽就是其中典型的一种。两相在这类设备的混合室中充分混合，传质过程接近平衡，再进入另一个澄清区进行两相的分离。然后它们分别进入邻近的级，实现多级逆流操作。在连续接触式萃取设备中，两相在连续逆流流动过程中接触并进行传质。两相浓度连续地发生变化，但并不达到真正的平衡。各种萃取柱设备大多数属于这一类。

此外，萃取设备也可以根据所采用的两相混合或产生逆流的方法再细分为无搅拌和搅拌的萃取设备以及借重力产生逆流和借离心力产生逆流的萃取设备等类别。例如，最简单的萃取器，如喷淋塔、填料塔等，它们是利用重力，即两相的密度差来达到混合和逆流流动的。机械搅拌的萃取器，如转盘塔、振动筛板塔等，都引入了机械搅拌来促进两相的混合，但是仍然利用重力来达到两相的逆流流动。为了提高设备的传质效率并缩短接触时间，也发展了多种采用高速搅拌和借离心力实现两相逆流和分离的离心萃取器。

萃取设备的分类如表 2-10 所示。应该指出，萃取设备种类很多，发展很快，表中列出的只是一些工业生产中常用的萃取器，以及一些有代表性的萃取器。此外，萃取设备的分类也是相对的。以脉冲筛板塔为例，当它在乳化区操作时，两相是连续逆流接触的。但当它处于混合

澄清区操作时，每两块筛板之间产生一个分散-聚合-再分散循环。所以有些资料把它列入逐级接触式萃取设备。考虑到在实际生产过程中，为了提高传质效率，往往控制脉冲筛板塔在乳化区操作，所以在表中把它列入了连续接触式萃取设备。

表 2-10　萃取设备分类

产生逆流的方式	重　　力					离　心　力
相分散的方式	重力	机械搅拌	机械振动	脉　冲	其　它	离　心　力
逐级接触设备	筛板塔	多级混合澄清槽立式混合澄清槽偏心转盘塔		空气脉冲混合澄清槽		圆筒式单级离心萃取器 LX-168N 型多级离心萃取器
连续接触设备	喷淋塔 填料塔 挡板塔	转盘塔(RDC) 带搅拌器的填料萃取塔(Scheibel 萃取塔) 带搅拌器的挡板萃取塔(Oldshue-Rushton 萃取塔) 带搅拌器的多孔板萃取塔(Kuhni 塔) 淋雨桶式萃取器	振动筛板塔(Karr 萃取塔) 带溢流口的振动筛板塔 双向振动筛板塔	脉冲填料塔 脉冲筛板塔 控制循环脉冲筛板塔	静态混合器 超声波萃取器 管道萃取器 参数泵萃取器	波式离心萃取器

2.5.2　常用萃取设备

(1) 喷淋萃取塔

这是一种最简单的连续逆流萃取设备，它由空的塔壳和两相的导入及排出装置构成。图 2-23所示是一种轻相分散的操作情况。重相为连续相，从塔顶引入，充满整个萃取塔，并从塔底通过液封管流出。轻相从塔底部进入，通过一个分布器分散成细小的液滴。液滴群通过向下流动的重相并在塔顶聚合成轻相液层。移动液封管的高度，可以调节界面位置。在工业装置中，则可以用重相排出管线上的阀门来调节界面。

这种萃取塔处理能力比较大，它随着两相密度差的增加而增大，也随着连续相黏度的增加而减小。通过分布器形成的分散相液滴直径对处理能力有很大的影响。由于萃取塔内没有内部构件，两相接触时间较短，传质系数比较小而且连续相纵向混合严重，因此喷淋塔的萃取效率一般很低。一个很高的喷淋塔的萃取效果只相当于 1～2 个理论级。

由于结构简单、设备费用和维修费用低，因而喷淋塔在一些要求不高的洗涤和溶剂处理过程中有所应用。对于高温高压的溶剂脱沥青过程，喷淋塔有时和静态混合器配合使用。喷淋塔结构简单，制造成本低，又可防止塔内构件被沥青质结焦和堵塞，效果良好。此外，它也可用于进料液中含有悬浮固体颗粒的情况和进行液-液直接接触热交换。

(2) 填料萃取塔

填料萃取塔的结构如图 2-24 所示。为了改善两相接触、减少纵向混合以提高传质效率，在萃取塔的塔体内装填了适当的填料。

填料有环形、鞍形与金属丝网等各种形式，可以用陶瓷、塑料或金属材料等制成。填料材料应该浸润连续相，以避免分散相液滴群在填料表面上聚合而减小相际接触面积。为了减少沟流现象，对于比较高的填料塔通常隔一定的距离安装一个液体再分布器。填料的尺寸应小于塔径的 1/8，以减小壁效应和使填料装得比较密实。

由于填料的存在，使萃取塔内实际的流动截面积减小，因此塔的处理能力比喷淋塔小，但是填料的存在，促进了液滴群的分散-聚合-再分散循环，并抑制了塔内的纵向混合，因而其传

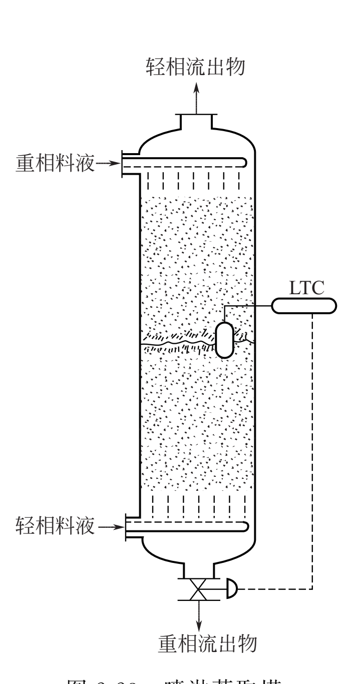



图 2-23 喷淋萃取塔

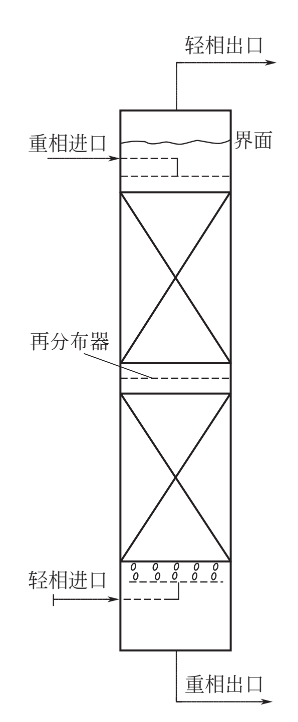


图 2-24 填料萃取塔

质效率大幅度提高。因此，填料塔的操作强度比喷淋塔高。

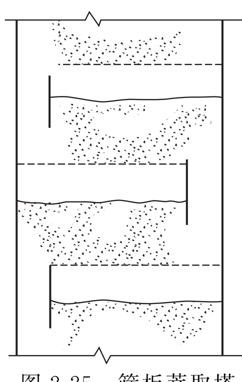
对于填料萃取塔液泛速度和传质特性的研究工作很多，但是大多局限于小直径的陶瓷填料，空隙率低，实验体系的界面张力也很大，应用范围有限。

近年来，随着新型填料（如金属 Intalox 鞍 Mellapak 规整填料等）的迅速发展，它们在液-液萃取中的研究和应用也日趋广泛。由于它们具有空隙率高、比表面积大等特点，因而处理能力大。但是研究工作证明，气液传质操作与液-液萃取对填料的要求有所不同。前者在填料表面上进行相际传质，因而要求液相能浸润填料表面，以便提供尽可能大的有效传质表面；后者则是在分散相液滴群和连续相之间进行传质，因而要求填料能促进液滴群的分散-聚合-再分散循环，并防止液滴群在填料表面的聚结。一些在精馏操作中使用效果良好的填料（如 Intalox 鞍、Mellapak 等）在萃取塔中的传质效率并不高。为此北京清华大学研制了一种内弯弧形片扁环填料（SMR 即 supper mini ring）和梅花扁环填料（PFMR 即 plumflower mini ring）等多种扁环填料，它们具有很低的高径比（0.2～0.4），因而在散装时能体现一定程度的有序排列并促进表面更新。独特的内弯弧形筋片结构既提高了结构强度，又使内部通道结构更为合理，因此可以抑制了纵向返混和促进相际传质。大量实验和工程实践表明，它们用于液液萃取时的传质效率比 Intalox 鞍、Pall 环和 Mellapak 规整填料高得多。上海炼油厂在润滑油酚精制填料萃取塔中用 SMR 代替 Intalox 鞍后，精制油收率提高 2%，处理能力提高 15%以上，技术改造的投资回收期仅一个月。SMR 和 PFMR 还成功地用于糠醛精制转盘塔、环丁砜、芳烃抽提、液化气脱 H_2S、汽油脱硫醇等技术改造过程，经济效益和社会效益显著[32]。

一般来说，对于界面张力较低，所需理论级数不多和处理能力很大的场合，新型填料萃取塔往往是一种优选的塔型。从环境保护的角度来看，萃取塔可以大幅度降低溶剂夹带损失，克服排出物中残留溶剂的二次污染问题，其优越性更为明显。

有关填料萃取塔的性能和设计放大方法，在本章 2.6 节中将作进一步的介绍。

（3）筛板塔


图 2-25　筛板萃取塔

筛板塔是一种逐级接触式的萃取设备。如图 2-25 所示，在塔体内安装着一系列的筛板，并且在每块筛板上安装着一个或多个溢流管。图中画出的是轻相做分散相的情况。轻相通过筛板上的小孔并分散成小液滴。重相自上一层筛板的溢流管中流下，沿着水平方向流过筛板上方，与分散相液滴群进行传质，然后又沿着溢流管流向下一层筛板。

一般筛板塔筛孔直径为 3～7mm，呈三角形或正方形排列，孔间距 12～18mm。体系的界面张力越大，筛孔的孔径应选得越小。筛板的开孔率应合理选择，一般应使分散相通过筛孔时的流速在 15～30cm/s 的范围内，以便保证液滴得到良好的分散。筛板间距一般为 150～160mm，视塔径和体系特性而定。通常板间距越小，整个萃取塔的传质效率越高，但处理能力越低。

筛板萃取塔结构简单，处理能力较大，但是对操作范围的选择要求较高。通常，筛板萃取塔的稳定操作范围由以下诸因素确定：

① 塔内不致发生液泛；

② 分散相流量足够大，使板上所有的筛孔都有分散相流体流出；

③ 保证分散相在筛板上（或下）存在最低限度的聚合层；

④ 分散相的聚合层高度不大于升（降）液管的高度。

Philhofer 等[33]对筛板结构和体系物性对稳定操作范围的影响作了详细的研究，并发展了估算稳定操作范围的方法。他们指出，只有在适宜的两相流体力学条件下，才能保证筛板萃取塔具有较高的传质效率。

筛板塔的传质效果一般用级效率 E 表示。根据体系物性、塔结构和操作条件，其数值在 10％～40％。

筛板萃取塔结构简单、制造成本低、处理量大，在设计良好时，也具有较高的传质效率和相当大的操作弹性。因此，随着研究工作的深入和设计方法的改进，近年来筛板萃取塔的应用有所发展。在环丁砜芳烃抽提等操作过程中，筛板萃取塔是应用最广泛的塔型。在很多情况下，塔径为 1.0～2.7m，塔高在 30m 上下，分离效果在 10 个理论级以上，比负荷可达 $40m^3/(m^2 \cdot h)$，使用情况良好。此外，筛板萃取塔也在洗涤和溶剂回收等场合得到应用。但是，大直径筛板萃取塔内两相的非理想流动严重，板效率很低，通常小于 20％。对于宽馏分的芳烃抽提；C_8 以上的重芳烃抽提效果更差。在设计和使用时应予注意。

（4）转盘萃取塔（RDC）[34]

转盘萃取塔是壳牌石油公司开发的一种搅拌萃取设备，其结构如图 2-26 所示。在塔内沿垂直方向等距离地安装了若干固定圆环。在塔中央的转轴上安装着旋转圆盘，其位置介于相邻的两个固定圆环之间。两相借快速旋转的圆盘的剪切力作用而获得良好的分散。固定环的作用在于减小液体的纵向混合，并使纵转盘上甩向塔壁的液体返回，在每个萃取塔段内形成循环。两相充分混合和进行传质后，由于重力差而实现逆流流动。

转盘的转速越高，液滴被粉碎得越小，传质效果越好。但是随着转速的提高，处理能力下降。图 2-27 表示出转盘塔最大处理能力（用两相表观流速之和表示）与转盘转速的关系，横坐标为单位体积转入能量 $p=N^3D_R^5/(Z_CD_T^2)$。

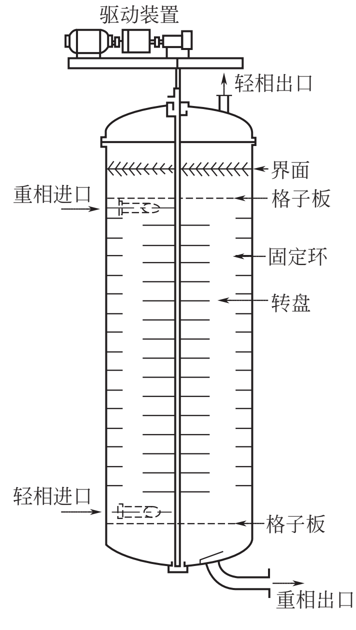


图 2-26 转盘萃取塔

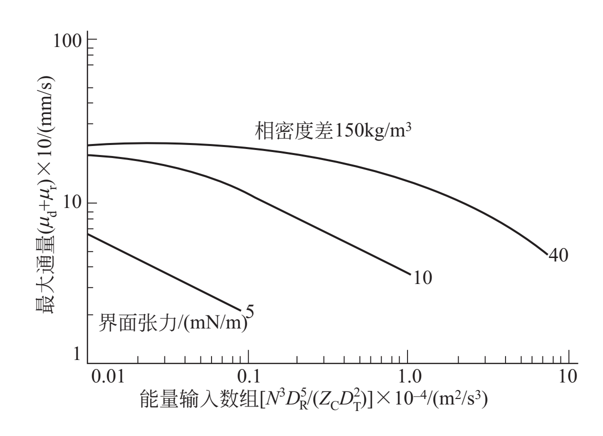


图 2-27 转盘萃取塔处理能力和输入能量的关系

从图中可以看出，当转速也就是单位体积输入能量超过一定值后，处理能力迅速下降。从图中还可以看出，体系的界面张力对转盘塔的处理能力有很大的影响。

由于转盘萃取塔结构比较简单，安装比较方便，可以提供较缓和和均匀的搅拌，因而在石油炼制和化学工业中得到了广泛的应用，如润滑油糠醛精制、丙烷脱沥青、芳烃抽提和己内酰胺的精制等。直径 2～3.6m 的大型转盘萃取塔已大量在工业中得到成功的应用。

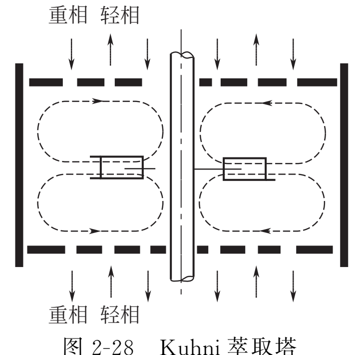


图 2-28 Kuhni 萃取塔

转盘萃取塔也存在一些不足之处，例如用于低界面张力体系的大直径塔内纵向混合严重，传质效率下降，经常存在转盘萃取塔转和不转一个样的问题，有待进一步改进。

（5）Kuhni 萃取塔[35]

这种瑞士 Kuhni 公司开发的搅拌萃取塔在欧洲得到相当多的应用。塔结构如图 2-28 所示。利用对闭的透平叶轮改善径向混合的特性，使两相在混合室内得到充分的混合和良好的传质。改变分隔混合室的固定多孔板的设计，可以控制纵向混合并适应各种不同的用途。

据报道，在直径 150mm 的实验塔中用一些常用体系对 Kuhni 萃取塔的流体力学特性和传质特性进行了广泛的研究。适当选择多孔板的开孔率，可以使处理量和级效率之间有一个最优的搭配。例如分布板开孔率为 40％的 Kuhni 塔，对某操作的最优处理量为 $51.0m^3/(dm^2\cdot h)$，每米大约有 5 个理论级。而分布板开孔率为 10％的 Kuhni 塔，最优处理量为 $9.0m^3/(dm^2\cdot h)$，每米有 12 个理论级。当体系的物理性质随塔高发生变化时，可以改变多孔板的设计来保证各混合室具有比较均匀的分散相滞留量和液滴平均直径。这样就使这种萃取塔的设计具有很大的弹性。

大量实验研究证明，中试规模的 Kuhni 萃取塔性能优异，也已成功地用于工业生产。例

如一个用于石油化工工业芳烃抽提的 Kuhni 萃取塔，塔径为 2.46m，包括 52 个混合室，操作中相当于 15 个理论级（级效率 29%）。理论级当量高度 *HETS* 值为 2.07m，两相总处理量达到 30.6$m^3/(m^2 \cdot h)$，总的性能不错。但是和用于芳烃抽提的大孔筛板萃取塔相比，性能并无明显的优势。考虑到设备制造成本较高，设备安装比较复杂，因此只有进一步改进设计放大方法，改善工业 Kuhni 塔的性能，才能使之具有更强的竞争能力。

（6）脉冲筛板萃取塔[36]

在脉冲筛板塔内，采用使流体作垂直方向脉动运动的方法输入能量，以保证两相的良好接触和逆流流动。脉冲筛板塔传质效率较高，处理能力较大，而且结构简单，塔内无运动部件。脉冲发生器可以远离萃取塔体，工作可靠。在处理腐蚀性和放射性溶液时，脉冲筛板塔比其它机械搅拌有明显的优点，因此，它们在核化工和其它领域中得到广泛的应用。

脉冲筛板塔的结构如图 2-29 所示。塔体内安装着许多块无升降液管的筛板，通常称为板段，板段的结构和材料对脉冲筛板塔的性能有重要的影响。大量实验表明，孔径 3.2mm，开孔率 23%和板间距 50mm 的筛板板段综合性能较好，在工程上得到广泛的应用，通常称之为“标准板段”。

萃取塔两端分别为上澄清段与下澄清段（或称分离段）。它们的截面积较大，以便分别降低两相的流速，使它们得到比较完善的澄清和分离。

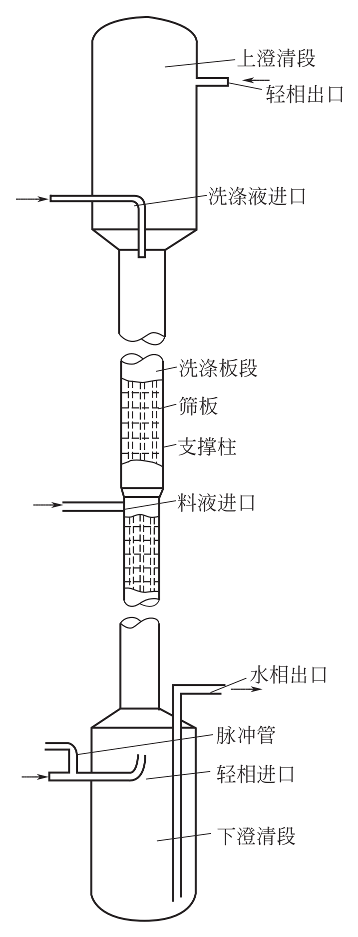


图 2-29　脉冲筛板萃取塔

脉冲发生器一般与下澄清段相连接。通常分机械脉冲发生器和空气脉冲发生器两类。它们各有特点，在工程上都有应用。其中空气脉冲发生器具有结构简单、机械磨损问题较小和便于放大等优点，因此近年来发展较快。

在脉冲筛板塔内，由于筛孔的孔径很小，而流体的黏度和界面张力一般都比较大，所以单靠两相的重力差，难以使两相顺利地通过筛孔实现逆流流动。为此必须借助于外加脉冲的作用。以轻相为分散相的情况为例，在外加脉冲的上冲程作用下，分散相液滴群被迫流过筛孔，而在下冲程的作用下，连续相往下流动。这样，脉冲作用使两相顺利地实现逆流流动。与此同时，脉冲作用在使分散相高速流过筛孔时得到良好的分散，也使连续相得到充分的搅拌。这样两相在塔内不需要运动部件就得到了充分的搅拌和混合。

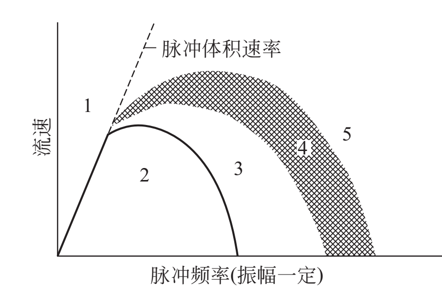


图 2-30　脉冲筛板塔的操作特性曲线

脉冲筛板塔的操作性能可用操作特性曲线（图 2-30）表示。在图中，1 区为脉冲强度不足所引起的液泛区。此时外部输入能量较小，不能克服流动阻力使两相连续逆流流动，因而发生液泛现象。2 区为混合澄清区。其特征是在两次脉冲之间，两相在筛板之间澄清、分层。以轻相分散的情况为例，在脉冲的上冲程作用下，位于筛板下面的轻相通过筛孔，分散

成较大的液滴通过重相。而在脉冲的下冲程作用下，重相通过筛孔分散成液滴群通过轻相液层。在此操作区内，操作比较稳定，但由于液滴直径较大，两相混合较差，因而传质效果比较低。3 区为乳化区。在此操作区内，两相流量较大，脉冲强度较高。分散相流体比较高的流速从筛孔中喷出，形成较小的分散相液滴，均匀地分散在连续相中。在两次脉冲之间，分散相液滴群来不及聚合。因此两相筛板之间并不分层。由于两相接触面积比较大，而且混合均匀，因此传质效率很高，操作也很稳定。这是脉冲筛板塔的理想操作区。4 区为不稳定区。这是由乳化区向液泛区过渡的操作区。由于搅拌过度，分散相时而形成不均匀的乳化液滴，时而聚合成球状大液团，脉冲筛板塔操作不稳定，传质效率也比较低。5 区是由于脉冲强度过大而引起的液泛区。在过度的脉冲搅拌下，分散相存留分数急剧增大，破坏了两相的逆流操作。

上述各操作区的转变是连续的而不是突然的。分区的形状和范围随体系物性、筛板结构尺寸及脉冲振幅、频率等条件而变化。

由于脉冲筛板萃取塔的重要性，有关它的性能和设计放大的研究工作很多。例如 Thornton[37]、Wang 等[38]关于两相流体力学的研究。Qian 等[39]关于传质特性的研究等，Logsdail 和 Slater 等对脉冲筛板塔的研究和应用情况作了较全的综述[36]。

(7) 脉冲填料萃取塔[40]

与脉冲筛板萃取塔相似，可以用机械脉冲泵或空气脉冲使填料塔内流体作垂直方向的脉冲运动，以保证分散相液滴群得到充分的粉碎和两相之间的良好接触。因此脉冲填料萃取塔具有很高的传质效率，特别适合于中、高界面张力的萃取体系。

脉冲填料塔的示意见图 2-31。早年的脉冲填料塔主要应用传统的陶瓷拉西环或不锈钢拉西环。近年来，Backer 等人的实验表明[41]，采用表面光滑的，比表面积很高的板波填料可以大幅度提高脉冲填料塔的通量。于杰等人的实验也表明[42]，采用不锈钢内弯弧形筋片扁环填料（SMR）的脉冲填料塔的性能明显优于采用陶瓷和不锈钢拉西环的脉冲填料塔的性能。采用新型填料为脉冲填料塔的发展和应用创造了有利的条件。

脉冲填料塔在石油化工中已经得到广泛的应用。Simons 列举了表 2-11 所示的一些应用实例，可供参考。Simons还认为，脉冲填料塔的设计放大比较容易。

表 2-11　脉冲填料塔应用实例

塔径/m	填料层高/m	溶　质	塔径/m	填料层高/m	溶　质
1.1	6	己内酰胺	3.0	9	肟
1.9	10	己内酰胺	1.0	6	甲醇
2.7	6	肟	1.1	4.5	正丁醇-异丙醇
2.1	9	肟			

(8) 振动筛板萃取塔[43]

振动筛板塔的工作原理与脉冲筛板塔相似。但是为了克服后者使整个萃取塔内流体产生脉动因而能量消耗较大的缺点，改为流体不振动，而使筛板在塔内作上、下往复运动。振动的筛板使液滴得到良好的分散和均匀的搅拌。

图 2-32 是振动筛板塔的示意图。筛板开孔率约为 58%。一系列筛板和一些用于减小纵向混合的圆环形挡板，安装在中心轴上，形成一个装配件。利用安装在塔顶的发动机，减速箱和凸轮机构，推动中心轴和筛板作往复振动。振幅是可以调节的，通常为 3～50mm。振动频率可以从低频一直增加到 1000 次/min。

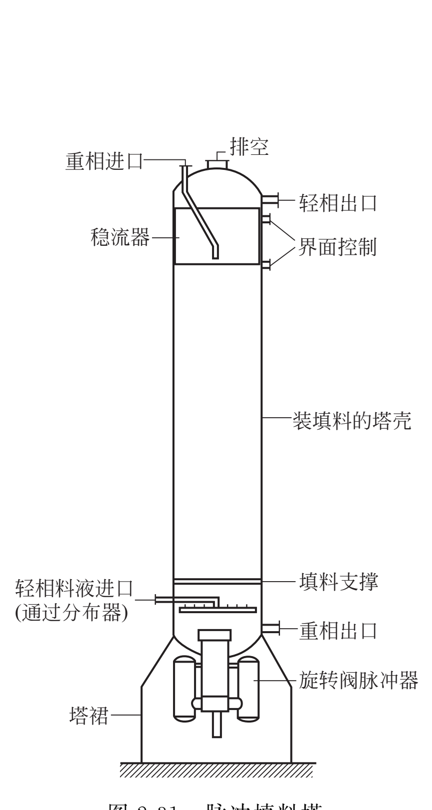


图 2-31　脉冲填料塔

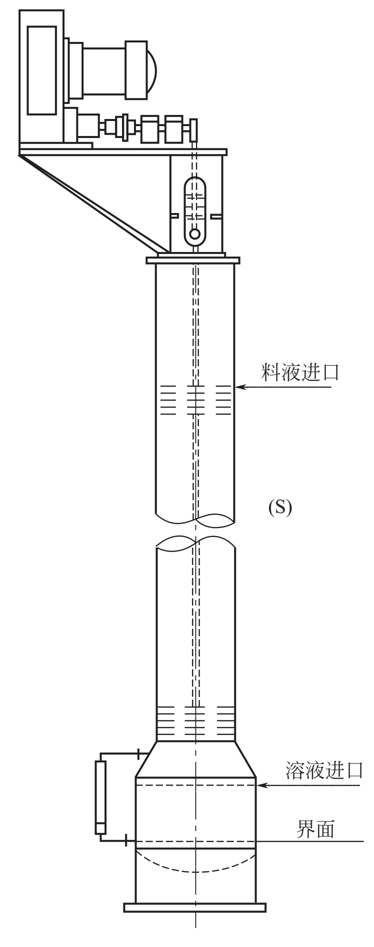


图 2-32　振动筛板塔

据报道，已经对不同塔径的振动筛板塔的性能进行了广泛的研究（塔径分别为 25mm、75mm、300mm 及 900mm）。实验证明，这种萃取塔具有处理量大、传质速率高、操作弹性大等优点。例如在直径 300mm 的萃取塔中，用 MIBK-醋酸-水体系进行实验，最小理论级当量高度 $HETS$ 值为 153mm，体积效率高达 $311h^{-1}$。在直径 990mm 的萃取塔中，用难萃取的甲苯-醋酸-水体系进行实验，得到的最小 $HETS$ 值为 500mm。

实验还证明，振动筛板塔分散均匀，混合良好，纵向扩散系数比较小，而且塔径的影响比较小。因此，这种塔型比较容易放大。在大量实验数据的基础上，罗德成和 Karr 建议用下列经验公式来进行振动筛板塔的放大设计。

$$\frac{(HETS)_2}{(HETS)_1}=\left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{0.38} \tag{2-86}$$

式中，脚注 1 表示实验塔，脚注 2 表示生产塔。相应的大型生产塔操作所需要的振动速率可以用下式计算

$$\frac{(SPM)_2}{(SPM)_1}=\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{0.14} \tag{2-87}$$

式中，SPM 为振动速率。

这些公式虽然是近似的，但是已成功地用从小型实验塔数据放大设计到 0.9m 的工业萃取塔，

而且可望用于更大的塔径。这种塔型主要用于制药、石油化工和废水处理等工业部门。它也适用于处理容易发生乳化的体系。此外，小直径的振动筛板塔还可以用于实验室或中间试验工厂。

2.5.3 萃取塔的比较和选型

(1) 萃取设备的比较

从以上讨论可以看出，萃取设备种类很多，每种设备都有其本身的特点。实际上，很多萃取设备是根据特定的工艺要求而发展的，然后再推广应用于其它领域。从技术上和经济上来看，很难说哪一种设备对所有的溶剂萃取过程都是最好的。应该根据体系的物理化学性质、物理量和萃取要求等来评价和选择萃取设备。表 2-12 介绍了几类萃取设备的主要优缺点和应用领域。

表 2-12　几类萃取设备的优缺点和应用领域

<table>
<tr><th colspan="2">设备分类</th><th>优　　点</th><th>缺　　点</th><th>应用领域</th></tr>
<tr><td colspan="2">混合澄清槽</td><td>两相接触好，级效率高；处理能力大，操作弹性好；在很宽的流比范围内均可稳定操作；扩大设计方法比较可靠</td><td>滞留量大，需要的厂房面积大；投资较大；级间可能需要用泵输送流体</td><td>核化工，湿法冶金，化肥工业</td></tr>
<tr><td colspan="2">无机械搅拌的萃取塔；如喷淋塔、填料塔、筛板塔</td><td>结构简单，设备费用低；操作和维修费用低；容易处理腐蚀性物料</td><td>传质效率较低，需要高的厂房；对密度差小的体系处理能力低；不能处理流比很高的情况</td><td>石油化工，化学工业</td></tr>
<tr><td rowspan="3">机械搅拌萃取塔</td><td>脉冲筛板塔</td><td>HETS 低，处理能力大，塔内无运动部件，工作可靠</td><td rowspan="3">对密度差小的体系处理能力较低；不能处理流比很高的情况；处理易乳化的体系有困难；扩大设计方法比较复杂</td><td>核化工，湿法冶金，石油化工</td></tr>
<tr><td>转盘塔</td><td>处理量较大，效率较高，结构较简单，操作和维修费用较低</td><td>石油化工，湿法冶金，制药工业</td></tr>
<tr><td>振动筛板塔</td><td>HETS 低，处理能力大，操作弹性好</td><td>制药工业，石油化工，湿法冶金，化学工业</td></tr>
<tr><td colspan="2">离心萃取器</td><td>能处理两相密度差小的体系；设备体积小，接触时间短，传质效率高；滞留量小，溶剂积压量小</td><td>设备费用大，操作费用高，维修费用大</td><td>制药工业，核化工，石油化工</td></tr>
</table>

在对萃取设备进行比较时，应该全面考虑设备的处理能力和传质效率等各个方面。并且只有在体系、溶液浓度、分散相的选择和相比等条件相同时，这种比较才是有意义的。

设备的处理能力通常用比负荷或比流速来表示。比负荷即是单位时间内通过单位设备截面的两相总流量，其单位为 $m^3/(m^2 \cdot h)$。比流速即空塔流速，通常用 cm/s 或 m/s 来表示。设备的传质效率对萃取塔来讲一般用传质单元高度 HTU 或理论级当量高度 $HETS$ 表示，对混合澄清槽则用级效率 η 表示。为了综合考虑设备处理能力的传质效率两方面的因素，也可以用操作强度 J 作为综合评价萃取设备效率的指标。

$$J=\frac{u_{c}+u_{d}}{HETS} \quad (h^{-1}) \tag{2-88}$$

操作强度 J 表示萃取设备单位容积在萃取效率达到一个理论级时所能处理的物料量，同时反映了设备的生产能力与萃取效率。有的资料也把操作强度 J 的倒数称为理论级停留时间 θ，$\theta=1/J$，其单位通常用 s 来表示。

表 2-13 对几种萃取塔的比负荷及最大可能的处理量作为比较。

(2) 萃取设备的选择

由于萃取设备种类极多，因此，在为一种新的萃取工艺选择萃取设备时，往往使人感到困惑。在选择萃取设备时通常要考虑：

① 体系的特性，如稳定性、流动特性和澄清的难易等；

表 2-13　各种萃取器负荷的比较

塔　　型	最大比负荷 /[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	最大塔径 /m	最大可能的处理量 /(m^3/h)	塔　　型	最大比负荷 /[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	最大塔径 /m	最大可能的处理量 /(m^3/h)
Scheibel 萃取塔	约 20	1.0	16	Kuhni 萃取塔	约 50	3.0	350
Graesser 萃取器	约 10	1.8	25	脉冲筛板塔	约 60	3.0	420
ARD 萃取塔	约 20	4.0	250	振动筛板塔	80～100	1.5	180
Lurgi 萃取塔	约 30	8.0	1500	给出上述数据的条件：			
脉冲填料塔	约 40	2.0	120	较高的界面张力	0.03～0.04N/m		
				黏度和水相近两相	1∶1		
RDC 转盘塔	约 40	8.0	2000	密度差	约 0.6g/cm^3		

② 完成给定分离任务所需要的理论级数；

③ 处理量的大小；

④ 厂房条件，如面积大小和厂房高度等；

⑤ 设备投资和维修的难易；

⑥ 设计和操作萃取设备的经验等。

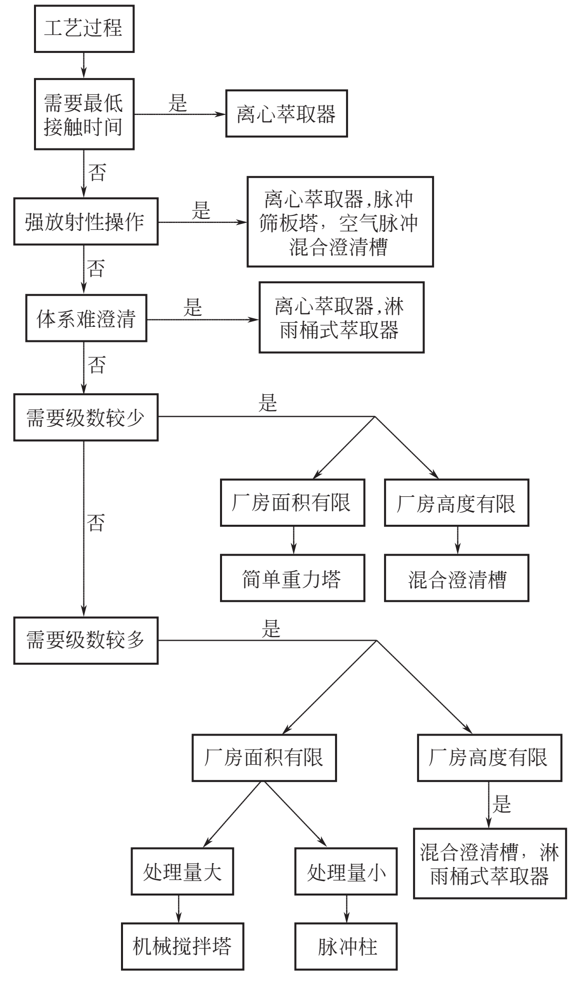


图 2-33　萃取设备选择指南

图 2-33 是一种选择萃取设备的指南。从此表可以看出，对于青霉素的提取等需要接触时间极短的场合，最好选用离心萃取器；对于辐照核燃料后处理等强放射性操作，应选用脉冲筛板塔或离心萃取器等；对于需要理论级数较少和厂房高度有限的情况，可以选择混合澄清槽；而对于需要理论级数较多、厂房面积有限和处理量较大的情况，则可以选用机械搅拌萃取塔。由于实际的生产条件和工艺要求往往很复杂，通常需要考虑多方面的因素，进行综合比较。

应该指出，萃取设备的选择既是一门科学，也是一种技巧。它在很大程度上取决于人们的经验。往往在进行中间试验以前，就必须对设备性能、放大设计方法、投资和维修、当事者的经验和操作的可靠性等进行全面的考虑和评价。虽然经济效果是十分重要的，但在很多情况下，过去的经验和实践往往是决定性的因素。

2.6 填料萃取塔的设计计算

2.6.1 填料萃取塔的特点

填料萃取塔是应用最广泛的萃取设备之一。它不仅具有结构简单，便于制造和安装等优点，而且由于新型填料的开发，使填料萃取塔的处理能力大幅度提高，传质效率有所改善。因此近年来填料萃取塔的研究和应用得到了迅速的发展。图 2-34 为一些新型散装填料，而图 2-35 为几种常用的规整填料。有关各类填料更详细的资料可参看有关专业手册[44]。由于液-液萃取过程的两相密度差小，连续相黏度较大，两相轴向返混严重，界面现象复杂，因而设计计算比较困难。与精馏和吸收等气液传质过程相比较，填料萃取塔的设计方法不够成熟，并具有一些不同的特点，现分述如下。


Mini Ring


派克

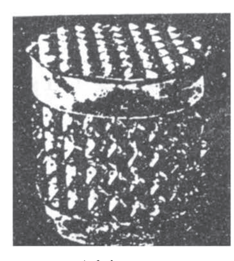

Hiflow Ring

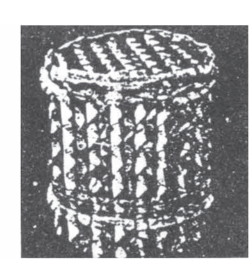

Hiflow Ring


Dinpak


Hilow Saddle

图 2-34 几种新型散装填料


派克250Y


派克250YC


蒙茨A1

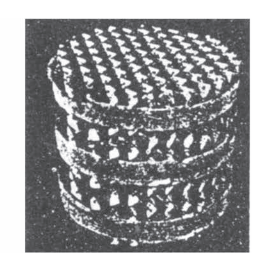

基姆派克4BG

图 2-35 几种常用的规整填料

（1）对填料的选择具有不同的要求

虽然填料萃取塔常常使用与气液传质过程相似的填料，但是萃取过程对填料的要求与精馏和吸收过程有明显的差别。Cavers 曾指出[45]：在填料萃取塔内分散相不应与填料表面浸润，如果液滴群与填料表面浸润，就会引起液滴群的聚结和形成沿着填料表面的液流。由于填料萃取塔内的相际传质过程是在分散相液滴群和连续相之间进行的，上述由于与填料表面浸润而引起的聚结现象会明显降低传质效率。Stevens 更明确地指出[46]：在气-液接触过程如精馏和吸

收过程中，液相沿着填料表面流动，传质过程的相际界面与填料被湿润的表面积有关。因而在气液传质过程中设计选用比表面积大而易被液相湿润的填料。然而，在液-液萃取过程中，填料通常优先为连续相所湿润，分散相以分离的液滴群的形式上升或下降。这样，在液-液萃取过程中填料的作用是降低连续相严重的对流或轴向返混并提供表面积来促进分散相的粉碎和聚合以强化传质。比表面积高的填料虽然常常有益，但并不像气-液接触过程那样起决定性的作用。

实践也表明一些比表面很大而且表面带毛刺的规整填料用于减压精馏时性能优异，但用于液-液萃取时性能并不理想。尹国玉对两种表面特性不同的规整填料的传质性能进行了研究，结果表明，表面带毛刺的填料的传质效率大幅度下降。这是因为分散相液滴群容易附着在填料表面上，形成厚的液膜，使有效的传质比表面积大大下降[47]。

清华大学化工系根据液-液萃取的特点，研制了内弯弧形筋片扁环填料（SMR）[48]。这种填料采用内弯弧形筋片结构，使填料内部的流道更为合理，促进了液滴群的分散-聚合-再分散循环，还通过 0.2～0.3 的极低的高径比，使填料在乱堆时也能体现一定程度的有序排列的特点，从而有效地抑制两相的非理想流动。有助于提高处理能力和传质效率（参看图 2-36）。

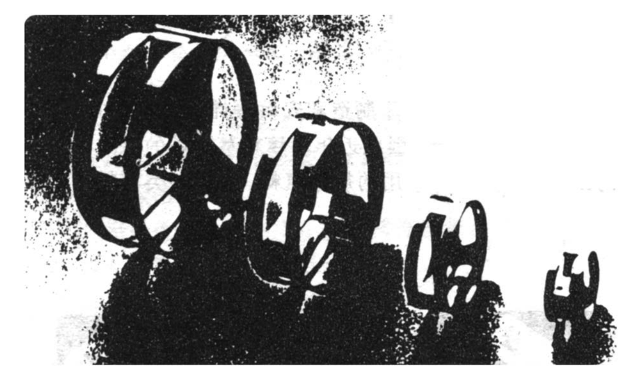


图 2-36　内弯弧形筋片扁环填料（SMR）

实验研究和工业应用表明，这种填料用于低界面张力体系的液-液萃取时，性能明显优于 Pall 环、Intalox 鞍等国外引进的新型填料。其轴向混合小，处理能力大，传质效率提高 20％以上。用于中等界面张力体系的液-液萃取时，此填料的性能也明显优于 Pall 环和 Mellapak 填料。这说明，必须根据液-液萃取的特点来选择适当的填料型式。

（2）纵向混合的影响不容忽视

液-液萃取过程中两相密度小，黏度小，逆流流动过程中两相流动状况比较复杂。纵向混合对萃取塔的性能产生极为不利的影响。它不仅降低了传质推动力，而且降低了萃取塔的处理能力。对于填料萃取塔来讲，虽可通过填料的选用和内构件的设计来抑制纵向混合的不利影响。但是，纵向混合仍是设计计算时必须考虑的问题。

（3）体系的物性是影响设计计算的重要因素

体系特性如界面张力，两相的密度和黏度等对填料萃取塔性能具有重要的影响。其中，界面张力是影响分散相液滴平均直径的关键因素，因此对塔的处理能力和传质效率起着决定性的影响。工业上常用萃取体系的界面张力变化范围很大。润滑油酚精制的界面张力很低，约为 1.0mN/m，环丁砜芳烃萃取塔内两相的界面张力变化很大，约在 3.0mN/m 至 10.0mN/m 之间变化。而液化气脱 H_2S 等工业体系的界面张力则很高。因此不同体系的液泛速度和传质性能往往有很大的差别。表 2-14 中列出了国际上通用的三种萃取实验体系的主要物性。它们分别是高、中、低界面张力体系的代表。文献中的很多数据都是这些体系测定的。由于这三种体系的物性（特别是界面张力）差别很大，覆盖范围很宽，因此，可以根据实际体系的物性，在设计计算过程中参考适当的数据，并选用适当的设计计算公式。

表 2-14　三种典型的用于液-液萃取的实验体系[49]

		1		2		3	
水　相				水			
有机相		甲苯		醋酸丁酯		正丁醇	
分子式		C_7H_8		$C_6H_{12}O_2$		$C_4H_{10}O$	
沸　点		110.4℃		126.09℃		117.5℃	
溶　质		丙酮		丙酮		丁二酸	
分子式		C_3H_6O		C_3H_6O		$C_4H_6O_4$	
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{\gamma}{mN/m}$	0 3.13 7.67	35.4 27.0 19.3	0 3.81 7.86	14.1 11.7 9.6	0 3.87 6.58	1.75 1.0 0.7
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{\rho_{\mathrm{I}}}{kg/m^3}$	0 3.13 7.67	997.8 993.7 987.8	0 3.03 8.11	997.0 993.3 986.4	0 3.56 6.25	985.6 995.6 1003.1
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{\rho_{\mathrm{II}}}{kg/m^3}$	0 3.13 7.67	866.5 864.5 862.6	0 3.03 8.11	882.1 879.4 873.6	0 3.56 6.25	846.0 866.5 881.4
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{\mu_{\mathrm{I}}}{mPa\cdot s}$	0 3.13 7.67	1.006 1.078 1.2	0 3.03 8.11	1.0237 1.11 1.28	0 3.56 5.29	1.426 1.536 1.61
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{\mu_{\mathrm{II}}}{mPa\cdot s}$	0 3.13 7.67	0.586 0.575 0.560	0 3.03 8.11	0.7345 0.72 0.6827	0 3.56 5.29	3.364 3.749 3.925
$m\left(m=\frac{y_{\mathrm{I}}}{x_{\mathrm{I}}}\right)$		$\frac{0\%\leqslant x_{\mathrm{I}}\leqslant 8\%}{0.61-0.83}$		$\frac{0\%\leqslant x_{\mathrm{I}}\leqslant 8\%}{0.9-0.98}$		$\frac{0\%\leqslant x_{\mathrm{I}}\leqslant 6.5\%}{1.3-1.12}$	
$\frac{x_{\mathrm{I}}}{质量\%}$	$\frac{D_{\mathrm{I}}}{10^7 m^2/s}$	0.59 3.45 5.96	1.14 1.07 1.01	0.03 31.86 74.15	1.093 0.598 1.68	0.69 3.66 5.21	0.57 0.52 0.47
$\frac{x_{\mathrm{II}}}{质量\%}$	$\frac{D_{\mathrm{II}}}{10^7 m^2/s}$	0.72 3.26 4.37	2.7 2.66 2.51	0.25 41.92 79.76	2.2 2.196 2.506	0.43 3.71 5.56	0.24 0.23 0.21

（4）分布器的设计必须充分考虑液-液体系的特点

与气-液传质过程一样，分布器的设计对填料萃取塔的性能具有重要的影响。由于液-液两相密度差小，黏度小，因此填料萃取塔一般采用管式分布器（如排管式分布器等）而不用填料精馏塔中使用的窄槽式分布器。设计计算方法也和气-液体系具有很大的差别。

用于气-液传质过程的液体分布器喷口速度往往很高，使管系的阻力降集中在喷孔处，这样可以使液体分布比较均匀。但是对于液-液体系的分布器而言，喷口速度过高，容易造成流体的过度粉碎或乳化，甚至导致填料萃取塔的局部液泛。费维扬等[50]对大型萃取塔液体分布器性能和设计方法进行了研究，可供设计计算中参考。

2.6.2　设计计算步骤

（1）概述

填料萃取塔的设计需要根据给定的处理能力，分离要求，体系物性，填料特性和操作条件等，通过计算来确定塔的直径和高度，并对液体分布器及其它塔内构件的设计提出要求。

由于液-液萃取过程的平衡关系比较复杂又存在部分互溶等一些特殊问题，本章 2.4 节已对萃取塔的理论级数 N_{T} 或传质单元数 NTU 的计算进行了较为深入的讨论，本节仅对塔径的计算及给定 N_{T} 或 NTU 的塔高的计算进行讨论。

在进行设计计算时，根据原料的组成、选定的溶剂、分离要求和处理量，需给出以下的已知条件：

① 料液的处理量和溶剂用量并选定分散相；

② 操作温度和压力下两相的物性如密度、黏度、界面张力、分配平衡关系和分子扩散系数等；

③ 所选定的填料特性如公称直径，比表面积和空隙率；

④ 完成给定分离要求所需的理论级数 N_T（或 NTU）；

⑤ 体系的稳定性，腐蚀性等工程设计所需信息。

（2）填料萃取塔设计的信息流图

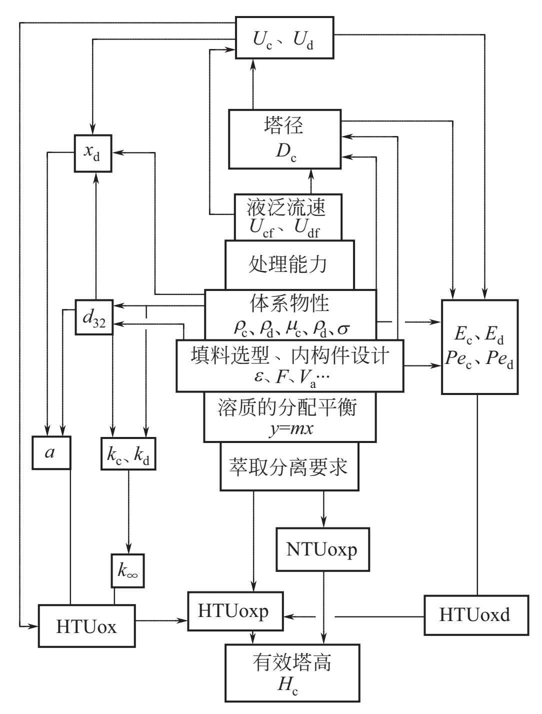


图 2-37　填料萃取塔设计的信息流

填料萃取塔的设计过程可以比较形象地用信息流图（图 2-37）来表示。为了确定给定处理量所需的塔径 D_T，需要先计算出液泛速度 u_{cf}和 u_{df}。而为了计算完成给定分离任务所需的塔高，一方面需要根据溶质的分配系数和分离要求计算表观传质单元数 NTU_{oxp}，另一方面需要计算表观传质单元高度 HTU_{oxp}。为了根据扩散模型的近似解法计算 HTU_{oxp}，先要通过计算滴内、滴外的分传质系数 k_c、k_d 来计算总传质系数 K_{ox}；再计算分散相存留分数 ϕ_d 和液滴平均直径 d_{32}来算出传质比表面积 a 并进而算出真实的传质单元高度 HTU_{ox}，接着要计算出轴向扩散系数 E_c、E_d（或 Pe_c 和 Pe_d）并进而计算出分散单高度 HTU_{oxd}。HTU_{oxp}则由 HTU_{ox}和 HTU_{oxd}相加求得。最后，有效塔高由 NTU_{oxp}和 HTU_{oxp}相乘求得。

2.6.3　塔径的计算

（1）液泛速度的计算

液泛速度的计算是填料萃取塔设计和核算的一个重要内容。对于运行中的填料萃取塔，可以从液泛速度推算它的最大处理能力。对于新设计的填料萃取塔，可以根据液泛速度确定在给定负荷下操作的填料萃取塔的塔径。通常，有两类计算液泛速度的方法。

① 直接计算法。填料萃取塔的液泛速度和体系物性、填料特性和操作流比等因素有关，影响因素很复杂。文献中报道了大量的实验结果和关联式，可供参考。例如 Kumar 和 Hartland[51] 在总结大量文献数据的基础上，建议用下列公式来计算填料萃取塔的液泛速度。

$$u_{cf}(1+L_R^{1/2})^2\sqrt{\alpha_p/g}=\alpha c_1 e^{1.54}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_d}\right)^{0.41}\left[\frac{1}{\alpha_p}\left(\frac{\Delta\rho^2 g}{\mu_c^2}\right)^{1/3}\right]^{0.30}\times\left(\frac{\mu_c}{\sqrt{\Delta\rho\gamma/\alpha_p}}\right)^{0.15}\qquad(2\text{-}89)$$

式中，α 为表示填料表面浸润性能的系数。当填料表面优先浸润连续相时，$\alpha=1$，而当填料表面优先浸润分散相时，$\alpha=1.29$。

C_1 为与填料类型有关的修正系数，几种常用填料的 C_1 值如表 2-15 所示。

表 2-15　计算液泛速度的填料类型的修正系数 C_1

填料类型		C_1	填料类型		C_1
	乱堆填料			规整填料	
拉西环和 Intalox 鞍		0.28	Sulzer BX 型		0.26
鲍尔环		0.20	Suxer XMr 型		0.22
球形填料		0.30	Norton 2t		0.29

据作者报道，用来回归式(2-89) 的数据库包括 845 个实验点，覆盖的体系物性和填料类很宽。数据回归的平均相对偏差为 19.5%。但由于绝大部分实验数据为高、中界面张力体系用于低空隙率填料的数据，且为有机相分散。因此这种通用公式用于水相分散的情况对需将公式前的常数修正约 30%，用于低界面张力体系和高孔隙率填料（$e>90\%$）的情况时，计算误差也大。

② 通过特性速度来计算液泛速度[52]。为了克服直接计算液泛速度的半经验公式的局限性，在研究了分散相液滴群在萃取塔内的流体力学性能的基础上，提出了用特性速度的概念来关联萃取塔内液泛数据的方法。

所谓特性速度是指当连续相流速等于零，分散相流速趋于零时，分散相液滴在操作条件下的运动速度。特性速度 u_0 和两相表观流速 u_c、u_d 以及分散相存留分数之间存在下列关系

$$\frac{u_d}{\varepsilon\phi_d}+\frac{u_c}{\varepsilon(1-\phi_d)}=u_0(1-\phi_d) \tag{2-90}$$

方程式左端表示两相在萃取塔内的相对运动速度，通常称之为滑动速度 u_s。

特性速度与体系物性、填料特性和操作条件（如两相流比，有无传质及传质方向等）有关。可以在实验测定两相表观流速 u_c、u_d 和分散相存留分数 ϕ 后，通过作图或计算求得特性速度 u_0。

在实验中人们观察到，当液泛速度时，分散相存留分数迅速增加。亦即 u_c 一定时，$\partial u_d/\partial\phi_f=0$。由此可以通过特性速度来计算液泛时的存留分数和液泛速度。

分别以 u_c 或 u_d 做因变量；利用式(2-90) 对 ϕ_d 求偏导数，分别令偏导数等于零并化简后，即可得连续相和分散相的液泛流速

$$u_{cf}=u_0(1-2\phi_{df})(1-\phi_{df})^2 \tag{2-91}$$

$$u_{df}=2u_0\phi_{df}^2(1-\phi_{df}) \tag{2-92}$$

式中　u_{ef}——连续相的液泛流速，m/s；

u_{df}——分散相的液泛流速，m/s；

ϕ_{df}——液泛时分散相的存留分数。

联立上述两式，并令 $u_{df}/u_{cf}=L_R$(即流比)可以得到

$$\phi_{df}=\frac{\sqrt{L_R^2+8L_R}-3L_R}{4(1-L_R)} \tag{2-93}$$

此式也可以改写为

$$\phi_{df}=\frac{2}{3+\sqrt{1+8/L_R}} \tag{2-93a}$$

由此可见，液泛时的存留分数 ϕ_f 仅与两相的流比有关。因此，只要通过实验测定或计算特性速度 u_0，就可以从流比 L_R 计算出液泛时的存留分数 ϕ_f，并进而利用式(2-91) 和式(2-92) 算出连续相和分散相的液泛流速。

特性速度 u_0 可以通过实验测定和进行关联。有关的计算方法很多，其中 Landdha 等人[53]通过系统实验研究总结的计算公式比较简单、实用。

$$u_0=C\left(\frac{a_p\rho_c}{e^3 g\Delta\rho}\right)^{-0.5} \tag{2-94}$$

式中　对于无传质的情况，$C=0.683$；

对于从分散相向连续相传质，$C=0.820$；

而对于从连续相向分散相传质，$C=0.637$。

此式主要用于乱堆填料和分散相存留分数小于 15%的情况。由于计算方法比较简单，物理意义比较明确，一般可供工程设计使用。

【例 2-7】 试计算醋酸丁酯（分散相）和水在填料萃取塔内的液泛速度。塔内采用 ϕ25mm 的瓷质拉西环填料，填料比表面积为 $a_p=241.0\text{m}^2/\text{m}^3$，空隙率 e 为 0.73。有机相和水相的流比 $L_R=1.2$。

解　从表 2-15 可以查出，体系物性为 $\rho_c=997.0\text{kg/m}^3$；$\rho_d=882.1\text{kg/m}^3$；$\mu_c=1.0237\text{mPa}\cdot\text{s}$；$\mu_d=0.7345\text{mPa}\cdot\text{s}$；$\sigma=14.1\text{mN/m}$

选用 Kumar 和 Hartland 公式进行计算［式(2-89)］

$$u_{cf}(1+L_R^{1/2})^2\sqrt{a_p/g}=\alpha c_1 e^{1.54}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_d}\right)^{0.41}\left[\frac{1}{a_p}\left(\frac{\Delta\rho^2 g}{\mu_c^2}\right)^{1/3}\right]^{0.30}\times\left(\frac{\mu_c}{\sqrt{\Delta\rho\gamma/a_p}}\right)^{0.15}$$

由于瓷质填料优先浸润水（连续相），因而式中 $\alpha=1$，对于拉西环填料而言，$C_1=0.28$。将已知的体系物性、填料特性和操作条件代入上式，可以分别算出各数群

$$(1+L_R^{1/2})^2=(1+1.2^{1/2})^2=4.391$$

$$\sqrt{a_p/g}=\sqrt{241.0/9.81}=4.956$$

$$e^{1.54}=0.73^{1.54}=0.6159$$

$$(\Delta\rho/\rho_d)^{0.41}=(114.9/882.1)^{0.41}=0.4336$$

$$\left[\frac{1}{a_p}\left(\frac{\Delta\rho^2 g}{\mu_c^2}\right)^{1/3}\right]^{0.30}=\left[\frac{1}{241}\left(\frac{114.9^2\times 9.81}{(1.0237\times10^{-3})^2}\right)^{1/3}\right]^{0.30}=2.481$$

$$(\mu_c/\sqrt{\Delta\rho/a_p})^{0.15}=\left(1.0237\times10^{-3}/\sqrt{114.9\times14.1\times10^{-3}/241}\right)^{0.15}=0.5182$$

$$\mu_{cf}=\frac{0.28\times0.6159\times0.4336\times2.481\times0.5182}{4.391\times4.956}\text{m/s}=0.00442\text{m/s}$$

$$u_{df}=L_R u_{cf}=0.00539\text{m/s}$$

③ 几种公式的比较。计算液泛速度的公式很多，但它们都是在实验室中根据特定的实验体系和填料所测得的液泛数据回归求得的，只能在一定的范围内应用。因此在工程设计中，如何根据给定的萃取分离任务选择适当的液泛速度计算公式就成为十分重要而困难的任务了。

费维扬等[54]用欧洲化工联合会（EFCE）推荐的不同界面张力的三种实验体系和几种有代表性的低空隙率和高空隙率的填料，对文献中广泛引用的 Crawford 和 Wilke 公式[55]，最近发表的引用数据最多的 Kumar 和 Hartland 公式[51]以及基于特性速度概念的 Landdha 公式[53]进行了系统的比较计算。计算结果表明：

a. 对于孔隙率较低的 ϕ25mm 瓷质拉西环填料和中、高界面张力体系（体系 1 和 2），三种公式的计算结果比较接近，这是因为回归这三种公式的实验数据大多是用较低孔隙率的填料在中、高界面张力体系下测定的。

b. 对于低界面张力体系（体系 3）和孔隙率较高的金属环形填料，Crowford 和 Wilke 公式的计算结果比中、高界面张力体系（体系 1，2）大一倍以上，这显然是不合理的。因为体系的界面张力越低，在其它条件相近的情况下，其分散相液滴平均直径应较小，液泛速度应较低。

c. 对于低界面张力体系（体系 3）和孔隙率较高的金属环形填料，Crowford 和 Wilke 公式的计算结果比 Kumar 和 Hartland 公式高约 130%，而比 Landdha 公式高约 260%。这说明 Crowford 和 Wilke 公式不能用于这种场合。

d. Kumar 和 Hartland 公式用于低界面张力体系（体系 3）时的液泛速度 u_{cf} 计算值比中高界面张力体系的计算值约高 25%左右。这也显得不大合理。因此这种公式用于低界面张力体系的可靠性还有待进一步检验。

e. Landdha 公式往往给出比较稳妥的计算结果。

因此，液泛速度计算公式的选择十分重要，而高孔隙率新型填料用于低界面张力体系时的液泛速度计算方法尤其需要进一步研究。

（2）操作流速的确定

由于填料萃取塔液泛速度的准确计算比较困难，影响填料萃取塔稳定操作的因素比较多，因而一些设计手册推荐的操作流速都比较低。据 Perry 化学工程师手册推荐[56]，操作流速应选在不大于 50%的液泛速度值，对于高界面张力体系则应选择更低一些。Cavers 也有类似的看法[45]。但是实验研究表明，低负荷下操作的填料萃取塔传质效率较低，设备的体积效率 $\eta=(V_c+V_d)/HTU$ 更低。实验还表明，一些高孔隙率的新型填料可以在较高负荷下比较稳定的运行。因此近年来，一些研究工作提出填料萃取塔可以设计在较高的负荷下运行。例如 Seibert 和 Fair[57] 建议填料萃取塔设计在 60%液泛速度下操作；Billet 等[58] 重点讨论了填料萃取塔在65%～70%最大负荷下操作的性能。陈德宏的研究工作表明，SMR 扁环等新型填料可以设计在 70%～80%的液泛速度下操作[59]。因此，应该选择比较可靠的液泛速度计算公式，然后设计填料萃取塔在 70%的液泛速度下进行操作。也即

$$
\begin{aligned}
u_c &= 0.7u_{cf} \\
u_d &= 0.7u_{df}
\end{aligned}
\tag{2-95}
$$

（3）塔径的确定

根据要求的两相负荷和选定的操作流速，可以计算塔径的初值

$$
D_T=\sqrt{\frac{L+V}{0.785(u_c+u_d)}} \tag{2-96}
$$

计算结果进行圆整后，即为所求的塔径。

2.6.4 塔高的计算

（1）概述

影响填料萃取塔传质性能的因素很多，如：

填料的尺寸、形状和材质；塔径；填料层高度；哪一相分散和传质方向；体系的物性；有无表面活性剂存在；分散相分布器的设计等。

因此，填料萃取塔塔高的设计计算比较复杂。根据填料萃取塔设计的信息流图计算步骤如下：

① 根据已知的两相流量、组成、系统物性和填料类型，利用上节的方法计算液泛速度，确定两相的表观流速和塔径；

② 计算分散相液滴平均直径 d_{vs}；

③ 计算分散相存留分数 ϕ；

④ 计算两相之间的滑动速度 u_s；

⑤ 计算两相的分传质系统数 k_c、k_d，并接着计算总传质系数 K_{ox}；

⑥ 计算相际传质比表面积，$a=6\phi/d_{vs}$；

⑦ 计算真实传质单元高度，$HTU_{ox}=L/K_{ox}a$；

⑧ 计算两相的轴向扩散系数 E_x、E_y，计算表示轴向返混不利影响的分散单元高度 HTU_{oxd}；

⑨ 根据扩散模型的近似法，计算表观传质单元高度 HTU_{oxp}；

$$HTU_{oxp}=HTU_{ox}+HTU_{oxd}$$

⑩ 根据完成给定分离任务所需的表观传质单元数 NTU_{oxp} 和 HTU_{oxp} 即可计算出所需的填料层高度 H_p，

$$H_p=HTU_{oxp}\cdot NTU_{oxp}$$

(2) 液滴平均直径 d_{vs} 的计算

液滴平均直径 d_{vs} 是填料萃取塔设计的重要参数，既影响塔的处理能力，也影响塔的传质效率。填料萃取塔的液滴平均直径 d_{vs} 主要决定于体系的物性，操作流速和填料特性也有一些影响。文献中的计算公式很多，通常，Seibert 等人提出的下列公式比较简单、实用[60]。

$$d_{vs}=1.15\eta\left(\frac{\gamma}{\Delta\rho g}\right) \tag{2-97}$$

式中，常数 η 由传质方向和有无传质来确定，当无传质或传质方向为连续相往分散相时 ($c\rightarrow d$)，$\eta=1.0$；当传质方向为分散相到连续相时 ($d\rightarrow c$)，$\eta=1.4$。据称，与作者的实验数据和一些文献的实验数据相比较，式(2-97) 的平均计算误差为 7%。

(3) 分散相存留分数 ϕ 的计算

Kumar 等[51]根据体系物性、两相流速和填料特性对十种文献列举的数据进行了关联，在连续相浸润填料表面的情况下，分散相存留分数 ϕ 可以用下式计算

$$\phi=C_1e^{-1.11}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0.50}\left[\frac{1}{a_p}\left(\frac{\rho_c^2 g}{\mu_c^2}\right)^{1/3}\right]^{-0.72}\left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{0.10}$$

$$\left[u_d\left(\frac{\rho_c}{g\mu_c}\right)^{1/3}\right]^{1.03}\exp\left[0.95\mu_c\left(\frac{\rho_c}{g\mu_c}\right)^{1/3}\right] \tag{2-98}$$

式中，常数 C_1 由是否有传质及传质方向而定。当无传质时 $C_1=5.34$，传质方向为 $c\rightarrow d$ 时，$C_1=6.16$，而传质方向为 $d\rightarrow c$ 时，$C_1=3.76$。上式估算分散相存留分数的平均相对误差为 18.7%。

如果液泛速度是通过特性速度来计算的话，那么，也可以通过实际操作流速 u_c、u_d 以及特性速度 u_0，用式(2-90) 来计算分散相的存留分数 ϕ。

(4) 传质系数的计算

总传质系数 K_{oc} 可以用双阻力模型来计算

$$\frac{1}{K_{oc}}=\frac{1}{k_c}+\frac{1}{mk_d} \tag{2-99}$$

在以上两相流体力学计算的基础上，可以选择适当的模型来计算两相的分传质系数。通常假设，与液滴上升阶段的传质相比较，液滴形成阶段和聚合阶段的质量传递可以忽略不计。计

算液滴内、外分传质系数的公式很多，不同的公式计算结果差别很大。因此计算公式的合理选择十分重要。

Seibert 等[57]建议，在计算液滴内分传质系数 k_d 时，Handlos 和 Baron 的湍流内循环模型和 Laddha 等同时考虑液滴内循环和分子扩散的模型结合起来，他们引入了一个判据 $\Psi=(S_{cd})^{0.5}/(1+\mu_d/\mu_c)$，当 $\phi<6$ 时，应用 Handlos 和 Baron 模型

$$k_d=0.00375u_s/(1+\mu_d/\mu_c) \tag{2-100}$$

而当 $\phi>6$ 时，则应用 Laddha 模型

$$k_d=0.023u_s(S_{cd})^{-0.5} \tag{2-101}$$

Seibert 等还提出了新的滴外分传质系数 k_c 的计算公式

$$Sh_c=0.698Sc_c^{0.4}Re_c^{0.5}(1-\phi_d) \tag{2-102}$$

填料萃取塔内两相传质比表面积可用下式计算

$$a=6e\phi_d/d_{vs} \tag{2-103}$$

这样，总的体积传质系数 $K_{oc}a$ 可以通过式(2-99)～式(2-103) 算出。

应该指出，填料萃取塔内的传质过程是十分复杂的。例如在一些体系的传质过程中，存在强烈的界面骚动现象（通常称为 Marangoni 现象），这样传质过程就会得到加强。而当体系被表面活性物质污染时，液滴内循环现象会受到抑制，滴内分传质系数会大大下降。这样，传质系数的计算带有一些不确定性。比较可靠的办法是利用真实物料进行填料萃取塔的传质实验，或者在小型实验设备内进行填料层对液滴群运动和传质的实验，以期用实验结果来检验上述的传质模型，使填料萃取塔的传质过程计算建立在更为可靠的基础上。

(5) 填料萃取塔轴向扩散系数的计算

由于在塔内安装了填料，因此填料萃取塔的纵向混合比喷淋塔低得多。但是，由于液-液萃取过程两相密度差小，连续相黏度较大，纵向混合仍对塔的传质效率存在严重的影响。

Wen 等[61]根据前人的实验数据，提出了以下预测各种填料的连续相轴向扩散系数的关联式

$$\frac{\varepsilon u_c d_p}{E_c}=(1.12\times10^{-2})Y^{-0.5}+(7.8\times10^{-3})Y^{-0.7} \tag{2-104}$$

式中 $Y=\left(\dfrac{\Psi\mu_c}{d_p u_c\rho_c}\right)^{0.5}\left(\dfrac{u_d}{u_c}\right)$

对于分散相轴向扩散系数，Vermeulen 等[62]提出了关联式：

对于分散相不浸润的环形填料和湿润的鲍尔环填料

$$\lg\frac{E_d}{u_d d_p}=0.046\frac{u_c}{u_d}+0.301 \tag{2-105}$$

对于分散相浸润的陶瓷环形填料

$$\lg\frac{E_d}{u_d d_p}=0.161\frac{u_c}{u_d}+0.347 \tag{2-106}$$

另外，也可以直接求得表达轴向混合不利影响的分散单元高度 $(HTU)_{oxd}$ 的关联式，然后用 Miyauchi 等从提出的扩散模型近似计算方法来进行设计。例如，SMR 扁环填料用于中等界面张力体系时的分散单元高度可用下式计算

$$(HTU)_{oxd}=58.4(1-\phi)^{3.0}\left(\frac{u_d}{mu_c}\right)^{0.18}u_c^{0.69} \tag{2-107}$$

此式的计算结果和实验结果比较接近。

（6）塔高的计算

有了以上各参数，就可以利用2.4节介绍的扩散模型的近似解法计算完成给定分离任务所需的塔高

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+(HTU)_{oxd}$$

$$H_T=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp}$$

2.6.5 设计计算举例

【例 2-8】 今用溶剂萃取法处理含有机酸的废水。溶剂为轻相并为分散相。填料萃取塔选用金属环形填料，填料公称直径为38mm，比表面积$a_p=150m^2/m^3$，空隙率$e=0.95$。已知废水流量为$15.0m^3/h$，溶剂用量为$26.7m^3/h$，传质方向为连续相至分散相。所需的表观传质单元数$NTU_{oxp}=10.0$，填料萃取塔在70%的液泛速度下操作。体系的物性为$\rho_c=994.0kg/m^3$，$\rho_d=860.0kg/m^3$，$\mu_c=0.92mPa\cdot s$，$\mu_d=0.54mPa\cdot s$，$D_c=1.29\times10^{-9}m^2/s$，$D_d=2.88\times10^{-9}m^2/s$；$\gamma=9.8mN/m$，$m=0.67$，试求所需的塔径和塔高。

解 采用本书介绍的模型并参考填料萃取塔设计的信息流图（图2-37）进行设计计算。

（1）采用Landdha[53]基于特性速度的方法来计算液泛速度，根据式(2-94)

$$u_0=0.637\left(\frac{a_p\rho_c}{e^3g\Delta\rho}\right)^{-0.5}=0.637\left(\frac{150.0\times994.0}{0.95^3\times9.81\times134.0}\right)^{-0.5}$$
$$=0.0554m/s$$

$$L_R=\frac{26.7}{15.0}=1.78$$

$$\phi_{df}=\frac{2}{3+\sqrt{1+8/L_R}}=\frac{2}{3+\sqrt{1+8/1.78}}=0.374$$

$$u_{cf}=u_0(1-2\phi_{df})(1-\phi_{df})^2$$
$$=0.00545(1-2\times0.374)(1-0.374)^2m/s=0.00545m/s$$

$$u_{df}=u_{cf}L_R=0.00970$$

填料萃取塔在70%的液泛速度下操作，即

$$u_c=0.00382m/s$$

$$u_d=0.00679m/s$$

（2）计算完成给定废水处理任务所需的塔径

$$D=\sqrt{\frac{(L+V)/3600}{0.785\times(u_c+u_d)}}m=1.179m$$

圆整后取塔径为1.2m。

（3）计算液滴平均直径d_{vs}，选用式(2-97)

$$d_{vs}=1.15\eta\left(\frac{\gamma}{\Delta\rho g}\right)^{0.5}$$

对于传质方向为连续相至分散相，$\eta=1$，因而

$$d_{vs}=1.15\left(\frac{9.8\times10^{-3}}{134.0\times9.81}\right)^{0.5}m=0.00314m$$

（4）计算分散相存留分数ϕ

根据式(2-90)，可以通过试差法求ϕ

$$\frac{u_d}{e\phi_d}+\frac{u_c}{e(1-\phi_d)}=u_0(1-\phi_d)$$

$$\phi_d=0.175$$

(5) 计算两相滑动速度 u_s

$$u_s=\frac{u_d}{e\phi_d}+\frac{u_c}{e(1-\phi_d)}=\left(\frac{0.00679}{0.95\times0.175}+\frac{0.00382}{0.95\times0.825}\right)\text{m/s}=0.0457\text{m/s}$$

(6) 计算连续相分传质系数 k_c

可用式(2-102) 计算

$$Sh_c=0.698Sc_c^{0.4}Re_c^{0.5}(1-\phi_d)$$

式中　$Sc_c=\mu_c/(\rho_c D_c)=0.92\times10^{-3}/(994.0\times1.29\times10^{-9})=717.0$

$Re_c=d_{vs}u_s\rho_c/\mu_c=0.00314\times0.0457\times994(0.92\times10^{-3})=155.0$

因而 $Sh_c=0.698(717.0)^{6.4}(155.0)^{0.5}(1-0.175)=99.47$

∴　$k_c=99.47(D_c/d_{vs})=99.47(1.29\times10^{-9}\div0.00314)\text{m/s}=4.09\times10^{-5}\text{m/s}$

(7) 计算分散相分传质系数 k_d

利用 Seibert 等提出的判据 Ψ 的计算公式

$$\Psi=\frac{Sc_d^{0.5}}{1+\mu_d/\mu_c}$$

$$S_{cd}=\mu_d/(\rho_d D_d)=0.54\times10^{-3}/(860.0\times2.88\times10^{-9})=218$$

∴　$$\Psi=\frac{218^{0.5}}{1+0.54/0.92}=9.30$$

由于判据 $\Psi>6$，所以按式(2-101) 计算 k_d

$$k_d=0.023u_s(Sc_d)^{-0.5}=0.023\times0.0457\times(218)^{-0.5}\text{m/s}=7.11\times10^{-5}\text{m/s}$$

(8) 计算总传质系数 K_{oc}

总传质系数 K_{oc}可以由两相的分传质系数 k_c 和 k_d 计算求得

$$\frac{1}{K_{oc}}=\frac{1}{k_c}+\frac{1}{mk_d}=\frac{1}{4.09\times10^{-5}}+\frac{1}{0.67\times7.11\times10^{-5}}$$

$$K_{oc}=2.20\times10^{-5}\text{m/s}$$

(9) 计算真实传质单元高度 HTU_{ox}

$$HTU_{ox}=\frac{u_c}{K_{oc}a}$$

对于圆整后的萃取塔 $u_c=0.00382\left(\frac{1.179}{1.2}\right)^2=0.00369$

∵　$a=6e\phi_d/d_{vs}=6\times0.95\times0.175/0.0036\text{m}^2/\text{m}^3=317.7\text{m}^2/\text{m}^3$

∴　$HTU_{ox}=0.00369/(2.20\times10^{-5}\times317.7)\text{m}=0.527\text{m}$

(10) 连续相轴向扩散系数的计算

由于本塔塔径大，轴向返混的影响不容忽视，因此需分别计算两相的轴向扩散系数。连续相轴向扩散系数 E_c 用式(2-104) 计算。式中中间变量

$$Y=\left(\frac{\Psi\mu_c}{d_p u_c\rho_c}\right)^{0.5}\left(\frac{u_d}{u_c}\right)$$

$$=\left(\frac{0.95\times0.92\times10^{-3}}{0.038\times0.00382\times994.0}\right)^{0.5}\left(\frac{0.00679}{0.00382}\right)=0.1383$$

$$\frac{eu_c d_p}{E_c}=1.12\times10^{-2}Y^{-0.5}+7.8\times10^{-3}Y^{-0.7}$$

$$=0.301+0.0311=0.0612$$

∴ $E_c=0.95\times0.00382\times0.038/0.0612=2.25\times10^{-3}\,m^2/s$

（11）分散相轴向扩散系数的计算，根据式(2-105)

$$\lg\left(\frac{E_d}{u_d d_p}\right)=0.046/L_R+0.301$$

$$\lg\left(\frac{E_d}{0.00679\times0.038}\right)=0.3268$$

$$E_d=5.48\times10^{-4}\,m^2/s$$

（12）分散单元高度 $(HTU)_{oxd}$ 的计算

在计算考虑轴向混合不利影响的填料萃取塔塔高时，需首先计算分散单元高度 $(HTU)_{oxd}$，$(HTU)_{oxd}$ 的计算步骤见 2.4 节。在本例中，中间变量和最终计算结果分别为

萃取塔的计算初值 $L_0=12.03$m；中间变量 $f_x=0.9507$；$f_y=1.046$。

表征轴向返混的两相的 Pe 数以及总的 Pe 数分别为

$Pe_c=18.36$；$Pe_d=136.4$；$Pe_o=18.17$；$(HTU)_{oxd}=0.571$

（13）表观传质单元高度 $(HTU)_{oxp}$ 的计算

根据扩散模型的近似解法

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+(HTU)_{oxd}=(0.527+0.571)\text{m}=1.10\text{m}$$

（14）完成分离任务所需的塔高 L 的计算

$$L=(NTU)_{oxp}(HTU)_{oxp}=10.0\times1.10\text{m}=11.0\text{m}$$

2.7 转盘萃取塔（RDC）的性能、设计和改进[34]

2.7.1 概述

转盘塔是一种机械搅拌萃取塔。它利用旋转圆盘所施加的机械能，使两相得到很好的分散与混合，以获得高的传质速率。由于它具有处理能力大、分离效率较高、结构较简单和操作稳定等优点，因此得到广泛的应用。近 20 年来，国内外对转盘塔的性能和数学模型进行了大量的研究工作，为其放大设计提供了依据。然而，研究工作也表明，体系的物理性质对转盘塔的性能有很大影响，但实际操作条件下的体系物性却很难精确预测。因此中间试验往往是十分必要的。

（1）转盘萃取塔的结构

一个工业转盘塔的结构如图 2-38 所示。转盘塔的塔体内安装了一系列的固定圆环。在塔中央的转轴上安装着一系列水平的圆形转盘，其直径小于固定环内径，其位置介于两个固定盘之间。转盘用安装在塔顶的发动机经减速后驱动，并采用双端面机械密封以防止物料的泄漏。转轴上、下端有轴承定位。在转盘上、下端分别安装了几层栅格板的镇定层，以抑制流体的湍动并改善上、下澄清段的澄清效果。

分散相通过分配器进入转盘塔，以保证良好的预分散。一些实验表明，如果分散相仅通过简单的切向进料而进入萃取塔，将有相当一段转盘塔仅仅起预分散的作用，结果将影响整个塔

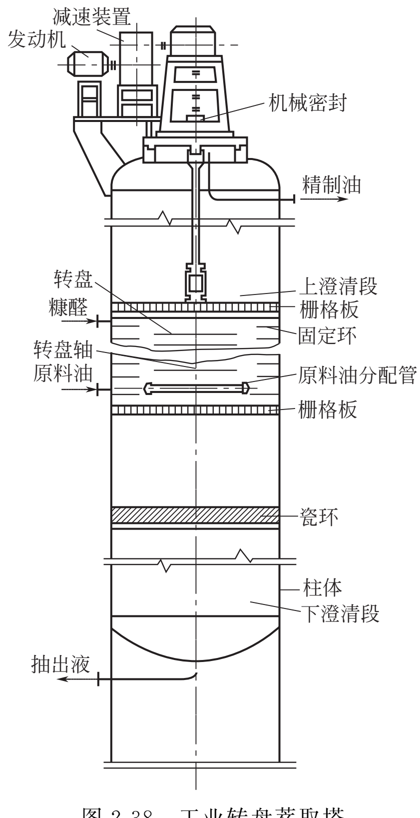


图 2-38　工业转盘萃取塔

的萃取效果。

塔顶和塔底的澄清段应该有足够的高度和体积，使两相有足够长的停留时间，以保证两相得到良好的分离，在下澄清段的上部，还设计一段填料层，用以加速澄清并减少溶剂夹带。在上、下澄清段分别安装了液面计，除了观察两相界面高度外，另一端的液面计可以用来观察塔内的操作情况。

（2）转盘萃取塔内的流型

两相在转盘塔内的流型是相当复杂的。图 2-39 是一段转盘塔的示意图，包括两块固定圆环和一块转盘。首先由于转盘的搅拌作用，所有的流体沿着和转盘相同的转动方向旋转，越靠近转盘的流体，其旋转运动速度越快。其次在两层相邻的固定环之间产生图 2-39 所示的涡流。这种涡流运动从转盘的顶端开始，向外流到转盘塔外壳，然后被塔壳和固定环挡回，又流到转轴附近。

在每一对固定环组成的混合室内，水平方向的转动和上述的涡流运动相结合，此外还有两相垂直方向的流动叠加到这种旋涡流动上，形成了一种相当复杂的螺旋形流动。这样，由于转盘的搅拌作用，两相得到良好的混合。而从整个转盘塔来看，两相又实现了逆流流动。对于大型工业装置，级间返混加剧，实际流型与图 2-39 的理想情况有较大的差别。

（3）转盘塔的结构尺寸

转盘和固定盘的相对尺寸对转盘塔的性能有重要的影响。在确定转盘塔的结构尺寸时，应考虑下述因素。

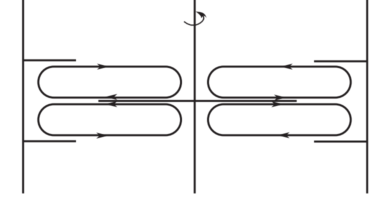


图 2-39　转盘萃取塔内的流型

① 如图 2-39 所示，在固定环和转盘之间形成涡流，将有利于两相的混合与传质。为了稳定这种涡流，应当使转盘和固定环起一定的折流挡板作用。因此固定环内径和转盘外径应该保持适当的比例。与此同时，相邻两固定环的距离 Z_C 也很重要。Z_C/D_T 的比例过高，使涡流的垂直路径过长，其稳定性变差，流体短路进入相邻混合室的概率增加，结果使涡流迅速衰减，在塔壁附近形成死区，减少了流体的停留时间和降低了传质效率。

② 保证两相沿垂直方向逆流流动时有足够大的自由截面积，此自由截面积影响转盘塔的处理能力。很明显，自由截面积$\left(1-\dfrac{D_R^2}{D_T^2}\right)$和$\dfrac{D_S^2}{D_T^2}$应该比较接近，以保证比较均匀的流动通道。

③ 在转盘和固定环之间应保持足够大的间隙，以保证转盘和转轴吊装时比较方便和安全。

基于大量的实验观察和生产经验，Misek[63] 建议用下列公式来计算转盘塔的结构尺寸：

$$Z_C=0.142D_T^{0.68}；D_R=0.50D_T；D_S=0.67D_T \tag{2-108}$$

按 Misek 的公式计算，随着塔径的增加，固定环间距和塔径的比例 Z_C/D_T 减小。

（4）体系物性的影响

体系物性对转盘塔的性能有着明显的影响。特别是界面张力 σ 的影响很大。由于界面张力较大的体系液滴群比较难以分散，需要的单位体积输入能量比较大。对于这样的体系，通常处理能力较大，但传质效率较低。而对于界面张力较小的体系，液滴群则很容易分散，正常操作时所需要的单位体积输入能量较低。对于这种体系，通常处理能力较小，但传质效率较高。

图 2-40 为对于界面张力不同的体系，正常操作所需的单位体积输入能量（用功率因子 $N^3D_R^5/Z_cD_T^2$ 表示），可供初步设计时参考。

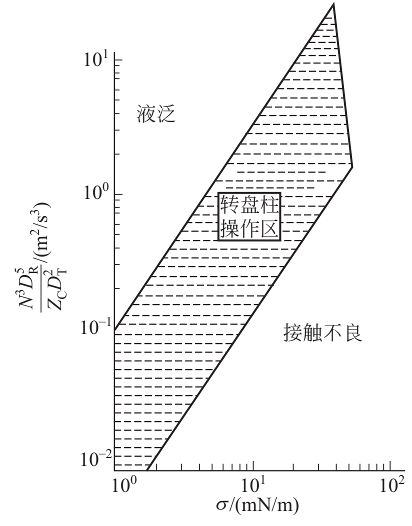


图 2-40　界面张力对转盘塔正常操作范围的影响

2.7.2　转盘萃取塔液泛速度的计算

（1）影响因素分析

转盘塔的液泛流速通常由体系物性、转盘塔结构和转盘转速所决定。体系界面张力较大、密度差较大和黏度较小时，则液泛流速较大。对于给定的体系，增加固定环内径 D_S、增大固定环间距 Z_C 和减小转盘直径 D_R 都能提高液泛流速。转速对液泛流速也有明显的影响，转速增加时，转盘塔单位体积输入能量增加，分散相液滴平均直径减小，存留分数增加，因而处理能力下降。在生产实践中，对于给定的体系和塔结构，经常用功率因子（$N^3D_R^5/Z_CD_T^2$）来关联液泛数据。例如图 2-27 表示了糠醛润滑油体系功率因子和液泛流速之关系。这种方法比较直接，可以根据特定体系和结构尺寸的中间试验数据，来推算该体系在几何结构相似的情况下工业转盘塔的液泛数据。然而，这种方法也有其局限性。因此，人们对转盘塔的水力学模型进行了广泛的研究，发展了用特性速度来预测转盘塔液泛流速及进行塔径放大设计的方法。

（2）转盘萃取塔特性速度的计算

Logsdail[64] 等人最早提出用特性速度的概念来关联转盘塔的液泛数据并取得成功。与喷淋塔、脉冲塔等研究相似，特性速度 u_0 表示当连续相流速等于零，分散相流速趋近于零时，分散相液滴在操作条件下的终端速度。两相表观流速、特性速度和分散相存留分数之间存在下述关系

$$\frac{u_d}{\phi_d}+\frac{u_d}{1-\phi_d}=u_0(1-\phi_d)=u_S \tag{2-90a}$$

Logsdail 等人用甲苯-水和正己烷-水等体系测定了转盘塔的特性速度，并得到下列关联式

$$\frac{u_0 u_c}{r}=0.012\left(\frac{g}{D_R N^2}\right)^{1.0}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{0.9}$$

$$\left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2.3}\left(\frac{Z_C}{D_R}\right)^{0.9}\left(\frac{D_R}{D_T}\right)^{2.6} \tag{2-109}$$

在不同的转盘转速范围内，转速对特性速度的影响是不同的。Kung[65] 等人首先观察到存在一个临界周边速度，他把 u_0 的实验曲线分成两个区域。当周边速度低于临界值时，转盘的搅拌作用减弱，液滴没有得到明显的粉碎。因此，特性速度几乎和转盘转速无关。当周边速度超过临界值时，液滴平均直径随转盘转速的提高而迅速减小，因而特性速度也随之下降。临界周边速度随塔径的大小和体系的物性而变化，一般在 1.0～1.5m/s，可根据经验选定。当转速

低于临界转速时，不能用真正的转速代入 u_0 的计算公式，而应当用与临界周边速度相应的临界转速代入计算公式。

（3）液泛速度的计算

从特性速度计算液泛速度的方法与填料萃取塔相同，即按式(2-91)～式(2-93)计算。

（4）实际操作流速和塔径的计算

转盘萃取塔的实际操作流速一般按 70%的液泛速度计算。根据转盘萃取塔的处理能力和选定的操作流速计算所需塔径的计算方法与填料萃取塔相同，按公式(2-96)计算后取圆整的数值。

2.7.3 转盘萃取塔传质特性的计算

影响转盘萃取塔传质特性的因素很多，如转盘塔的结构、体系的物性、操作条件（如两相的流速相流比）和转盘的转速等。通常，当体系的界面张力比较低，转盘塔的结构设计和操作转速比较合适时，分散相液滴群的平均直径比较小，分散相的存留分数比较大，塔的传质效率比较高。反之亦然。以下逐项加以分析和计算。

（1）转盘塔的液滴平均直径

液滴平均直径既影响转盘塔的液泛流速，也直接影响单位体积内的传质表面积和传质系数，因此针对这一重要参数进行了许多研究工作。通常采用摄影方法测量液滴的直径分布，然后求其平均直径。计算转盘塔内液滴平均直径的公式很多，例如，Miske 指出[66]，由于转盘的作用，液滴直径存在一定的分布。对于不同的转速范围，他建议用下列公式计算，当 $Re>6\times10^4$ 时

$$\frac{d_p N^2 D_R^2 \rho c}{\gamma \exp(0.0887\Delta D)}=16.3\left(\frac{Z_C}{D_T}\right)^{0.46} \tag{2-110}$$

当 $1\times10^4<Re<6\times10^4$ 时

$$\frac{d_p N^2 D_R^2 \rho c}{\gamma \exp(0.0887\Delta D)}=1.345\times10^{-6}Re \tag{2-111}$$

当 $Re<1\times10^4$ 时

$$d_p=0.38\left(\frac{\gamma}{\Delta\rho g}\right)^{1/2} \tag{2-112}$$

式中，$Re=D_R^2 N\rho_c/\mu_c$；ΔD 为塔壁至转盘边缘之距离，$\Delta D=0.5\ (D_T-D_R)$。

应该指出，由于影响液滴平均直径的因素很复杂，实验技术也存在一些困难，因此，在设计计算中应根据塔结构、尺寸和体系物性仔细地选择计算公式。有时，可用例 2-9 所介绍的方法，由液滴的自由沉降速度来推算相应的液滴平均直径。

（2）转盘塔的分散相存留分数

转盘塔分散相的存留分数对其负荷及传质特性都有很大的影响，是设计计算过程中的一个重要参数。存留分数除了根据 Logsdail 计算特性速度和相关的公式计算外，还可以用一些半经验公式计算。例如 Murakami[67] 根据在 7.9cm、10.5cm 及 30cm 直径转盘塔中所求得的实验结果，用因次分析方法求得了下列分散相存留分数的半经验公式。

$$\phi_d=1.2\left(\frac{D_R N}{u_C}\right)^{0.55}\left(\frac{u_d}{u_C}\right)^{0.8}\left(\frac{D_S^2-D_R^2}{D_T^2}\right)^{-0.3}\left(\frac{Z_C}{D_T}\right)^{-0.66}\left(\frac{D_R}{D_T}\right)^{0.40}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_C}\right)^{-0.13}\left(\frac{\gamma}{\rho_c D_T u_c^2}\right)^{-0.18}\left(\frac{g Z_C}{u_C^2}\right)^{-0.6} \tag{2-113}$$

用此式计算操作条件下的分散相存留分数与实验结果比较符合。

（3） 单液滴传质系数的计算

转盘塔操作时，可以调节适当的转速来保证液滴的良好分散和两相的充分混合。因此转盘塔传质效率比较高。

关于转盘塔传质特性的研究很多。为了研究将实验室数据用于大型转盘塔的设计，Strand 等人[68]对转盘塔的传质特性进行了研究和分析。在用他们自己的公式修正了纵向混合的影响后，得到了真实的总传质系数的测量值。然后与从停滞液滴和湍流内循环液滴分传质系数求出的总传质系数进行了比较。对于停滞液滴，k_d 用 Newman 公式计算

$$k_d = 2\pi^2 D_d / 3d_p \tag{2-114}$$

k_c 用线性滑动速度模型计算

$$k_e = 0.001u_s \tag{2-115}$$

对于内循环液滴，如 k_d 用修正的 Handlos-Baron 公式计算

$$k_d = \frac{0.00375u_s}{1+\mu_d/\mu_c} + \frac{3\pi^2 D_d}{3d_p} \tag{2-116}$$

k_c 用 Bonissinesy 公式计算

$$k_c = 1.13\sqrt{D_c u_s / d_p} \tag{2-117}$$

实验结果和计算结果用图 2-41 的方式进行比较。对于甲苯（分散相）-丙酮-水体系，当丙酮由分散相向连续相传质时，106.7cm 直径和 15.2cm 直径的转盘塔的实验数据处于停滞液滴和内循环液滴的计算值之间。其它的实验还表明，体系、传质方向和微量界面污物的存在都会影响实验结果。但是，转盘塔径看来对结果并没有影响。因此，从小型实验塔求得的传质实验数据，按这种方式处理后，可以用来预测同一体系大型转盘塔的传质性能。

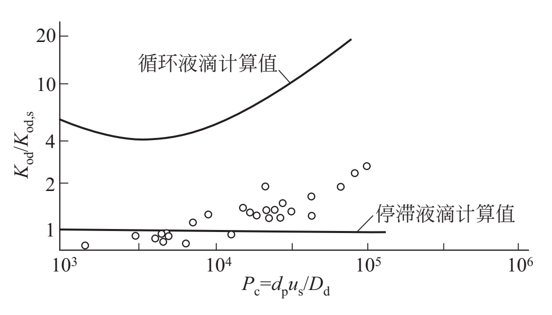


图 2-41 转盘萃取塔的传质性能

（4） 转盘萃取塔真实传质单元高度的计算

如前所述，真实传质单元高度由式(2-42）计算

$$(HTU)_{ox} = \frac{u_x}{K_{ox}\alpha}$$

而

$$\alpha = \frac{6\phi_d}{d_m}$$

这样，根据转盘萃取塔的液滴平均直径 d_m，分散相存留分数 φ、总传质系数 K_{ox}和水相的表观流速 u_x，就可以计算出在此操作条件下的真实传质单元高度$(HTU)_{ox}$了。

2.7.4 转盘塔的纵向混合

与其它机构搅拌萃取塔相似，纵向混合是决定转盘塔效率的一个重要因素。纵向混合减小了两相间的传质推动力，降低了转盘塔的效率。因此，如果不考虑纵向混合的重要影响，实验室装置中测定的传质数据就无法用于大型设备的放大设计。

Reman 等人指出[69]，对于一个工业转盘，纵向混合的影响极大。当萃取因子等于 1 时，纵向混合对萃取效率的影响可以表示为

$$(HTU)_{oxp} = (HTU)_{ox} + \frac{E_d}{u_d} + \frac{E_c}{u_c} \tag{2-118}$$

式中，$(HTU)_{oxp}$为表观传质单元高度；$(HTU)_{ox}$为真实传质单元高度。对于一个石油化工领域的应用实例，7.6cm 实验塔和 63.5cm 工业转盘塔的性能如表 2-16 所示。

表 2-16　纵向混合对转盘塔萃取的影响

塔　　径	7.6cm	63.5cm		
项目	$(HTU)_{oxp}$	$(HTU)_{oxp}$	$\frac{E_d}{u_d}+\frac{E_c}{u_c}$	$(HTU)_{ox}$
石脑油分散	0.30m	1.45m	1.12m	0.33m
硫醇加速剂分散	0.76m	1.27m	0.56m	0.71m

转盘塔的纵向混合可以用扩散模型或返流模型来描述。实际上，扩散模型是返流模型的一个极端情况。对于正常操作的转盘塔，两种模型可以得到几乎相同的结果。如果假定体系具有线性的平衡关系，并且传质系数沿塔高不变，则可以用扩散模型方便的求解。如果平衡关系是曲线，而且其它参数也是变量，那么需要用返流模型求数值解。通常，在放大设计中采用扩散模型来进行计算。

对连续相纵向扩散系数的研究工作很多，而且不同计算公式的计算结果比较接近。其中 Stemerding 等人的计算公式比较可靠[70]。他们所用的实验塔塔径范围很宽（6.4～218cm）。在直径 6.4cm 和 64cm 的实验塔中，用稳态示踪技术测定了连续相的纵向扩散系数。在 218cm 转盘塔的五组实验中，则以糠醛作单相流动，用放射性元素作为示踪剂，以考察流速不变时转速的影响，根据实验数据关联得到

$$\frac{E_c}{u_c H}=0.5+0.012\left(\frac{D_R n}{u_c}\right)\left(\frac{D_S}{D_T}\right)^2 \tag{2-119}$$

由此式可以看出，纵向扩散系数可以表示为两部分分量之和：① 主体流速的影响，与转盘转速无关而正比于流体流速；② 转盘搅拌的影响，与流速无关而近似地与搅拌转速成正比。

分散相的纵向扩散系的测定比较困难，因此实验数据很少，也缺乏可靠的计算公式。根据工程经验，一般假定

$$E_d=1-3E_c \tag{2-120}$$

这样可以根据 E_c 的实验值或计算值来推算 E_d。

有关转盘萃取塔设计计算的文献很多，费维扬等[71]曾作过系统的比较。Korchinsky[72]也对有关研究工作的最新进展作了综述。

2.7.5　设计计算举例

转盘萃取塔的设计计算方法主要分为两类。第一种是经验的方法，根据中试、同类生产装置的实测数据或有关实验曲线来确定液泛速度和传质单元高度，然后进一步确定塔径和塔高。第二种是按基本原理进行放大，即根据特性速度进行塔径的放大，而根据扩散模型进行塔高的放大。这样可以在较小设备的实验数据的基础上，比较可靠地进行设计。下面通过两个实例，分别对这两类方法作一概要的介绍。

【例 2-9】　试估算下列糠醛精制脱沥青油的转盘塔的比负荷。已知其结构尺寸为

$D_T=2.2$m；$D_R=1.1$m；$D_S=1.54$m；$Z_C=0.22$m。

据测定，在生产条件下体系的平均界面张力为 $\gamma=4.0$mN/m。

解　转盘塔的功率因子由体系的物性，特别是界面张力所确定。根据表示转盘塔操作区的图 2-38 可查得，当体系之 $\gamma=4.0$mN/m 时，转盘塔正常操作的功率因子（$N^3D_R^5/Z_CD_T^2$）的

范围为 0.032～0.75m^2/s^2。为安全起见，试计算功率因子为 0.06 时的负荷。

若 $N^3D_R^5/Z_CD_T^2=0.06$

则
$$N=\left[\frac{0.06\times Z_CD_T^2}{D_R^5}\right]^{1/3}=\left[\frac{0.06\times0.22\times(2.2)^2}{(1.1)^5}\right]^{1/3}$$
$$=[0.0397]^{1/3}=0.34\text{r/s}=20.4\text{r/min}$$

从糠醛精制脱沥青油的液泛曲线图 2-27 可以查出，此时的液泛流速 $u_{cf}+u_{df}=1.1\text{cm/s}$，取液泛流速的 70％作为正常操作负荷，则

$$u_c+u_d=0.70(u_{cf}+u_{df})=0.77\text{cm/s}=27.7\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$$

【例 2-10】 在内径 30cm 的中间试验转盘塔中，用新鲜的甲苯从稀的丙酮水溶液中萃取回收丙酮。要求实验塔相当于两个传质单元，即$(NTU)_{oxp}=2$，试求所需的转盘塔高度。

$$\mu_d=0.59\text{mPa}\cdot\text{s};\ \rho_d=0.858\text{g/cm}^3;$$
$$D_d=2.68\times10^{-5}\text{cm}^2/\text{s};\ V=1.12\text{m}^3/\text{h}$$

连续相：水溶液

$$\mu_c=1.0\text{mPa}\cdot\text{s};\ \rho_c=0.997\text{g/cm}^3;$$
$$D_c=0.96\times10^{-5}\text{cm}^2/\text{s};\ L=0.90\text{m}^3/\text{h}$$

界面张力 $\gamma=32\text{mN/m}$；分配系数 $\alpha=0.58$

萃取器的结构尺寸：

$$D_T=30\text{mm};\ D_R=15\text{mm},\ D_S=21\text{mm};\ Z_C=6.5\text{mm}$$

此中间试验转盘塔在液泛转速的 75％下操作。

解 （1）特性速度 u_0 的计算

$$u_d=\frac{V}{\frac{1}{4}\pi D_T^2}=\frac{1.12}{0.785\times(0.3)^2}=15.85\text{m/h}=0.440\text{cm/s}$$

$$u_d=\frac{L}{\frac{1}{4}\pi D_T^2}=\frac{0.90}{0.785\times(0.3)^2}=12.7\text{m/h}=0.353\text{cm/s}$$

$$L_R=V/L=1.12/0.90=1.25$$

根据式(2-93) 计算液泛时的存留分数

$$\phi_{df}=\frac{\sqrt{L_R^2+8L_R}-3L_R}{4(1-L_R)}=\frac{\sqrt{11.56}-3.75}{-1}=0.35$$

代入式(2-90)，整理后可得液泛条件下

$$u_0=\frac{u_d}{\phi_{df}(1-\phi_{df})}+\frac{u_c}{(1-\phi_{df})^2}=\frac{15.85}{0.35\times0.65}+\frac{12.7}{0.65^2}=69.67+30.06$$
$$=99.73\text{m/h}=2.77\text{cm/s}$$

根据 Logsdail 的特性速度计算式(2-109)

$$\frac{u_0u_c}{\gamma}=0.012\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_C}\right)^{0.90}\left(\frac{g}{D_RN^2}\right)^{1.0}\left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2.3}\left(\frac{Z_C}{D_R}\right)^{0.9}\left(\frac{D_R}{D_T}\right)^{2.6}\tag{2-121}$$

可以计算液泛时的转速 N

$$N^2=0.012\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_C}\right)^{0.90}\left(\frac{g}{D_R}\right)\left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2.3}\left(\frac{Z_C}{D_R}\right)^{0.9}\left(\frac{D_R}{D_T}\right)^{2.6}\left(\frac{\gamma}{u_0u_C}\right)$$

$$=0.012\left(\frac{0.139}{0.997}\right)^{0.90}\left(\frac{981}{15.0}\right)\left(\frac{21.0}{15.0}\right)^{2.3}\left(\frac{6.5}{15.0}\right)^{0.90}\left(\frac{15.0}{30.0}\right)^{2.6}\left(\frac{32}{2.77\times0.01}\right)$$

$$=25.93$$

$$N=5.09\text{r/s}$$

设备在液泛转速的75%下操作,则实际转速

$$N'=3.8\text{r/s}$$

由特性速度的计算式(2-109)可知

$$u_0\propto\frac{1}{N^2}$$

因此

$$u_0':u_0=N^2:N_2'$$

$$u_0'=u_0\ \frac{N^2}{N_2'}=\frac{2.77}{(0.75)^2}\text{cm/s}=4.92\text{cm/s}$$

为了计算操作条件下的存留分数，代入特性速度的计算式(2-90)

$$\frac{u_d}{\phi_d}+\frac{u_c}{1-\phi_d}=u_0(1-\phi_d)$$

用试差法求得，当 $\phi_d=0.111$ 时，上式左端与右端相等。因此

$$u_s=\frac{u_d}{\phi_d}+\frac{u_d}{1-\phi_d}=\left(\frac{0.440}{0.111}+\frac{0.353}{0.889}\right)\text{cm/s}=4.36\text{cm/s}$$

考虑到垂直方向流动截面的收缩，通常最小截面处的液滴运动速度相当于终端速度。因此，截面收缩系数为

$$C_R=(D_S/D_T)^2=0.49$$

$$u_t=u_s/C_R=4.36/0.49\text{cm/s}=8.90\text{cm/s}$$

(2) 液滴平均直径 d_p 的计算

利用 Klee-Treybal 方法从 u_t 计算 d_p，先判断液滴平均直径是否大于临界值。当液滴平均直径大于临界值时

$$u_t''=\frac{17.6\times\Delta\rho^{0.28}u_c^{0.10}\sigma^{0.18}}{\rho_C^{0.55}}=\frac{17.6\times0.139^{0.28}\times0.01^{0.10}\times32^{0.18}}{0.997^{0.55}}$$

$$=\frac{17.6\times0.575\times0.631\times1.865}{1.0}\text{cm/s}=12.0\text{cm/s}$$

转盘塔在操作条件下，$u_t<u_t''$，因此液滴平均直径小于临界值，可以用 Klee-Treybal 推荐的公式计算 d_p。

此时

$$u_t=\frac{38.3\Delta\rho^{0.58}d_p^{0.70}}{\rho_c^{0.45}\mu_c^{0.11}}$$

$$\therefore\quad d_p=\frac{u_t^{1/0.70}\rho_c^{0.45/0.70}\mu_c^{0.11/0.70}}{38.3^{1/0.70}\Delta\rho^{0.58/0.70}}=\frac{8.90^{1.45}\times0.997^{0.643}\times0.01^{0.157}}{38.3^{1.45}\times0.139^{0.829}}$$

$$=\frac{22.78\times0.998\times0.485}{183.6\times0.195}\text{cm}=0.308\text{cm}$$

(3) 传质系数 K_d 和真实传质单元高度 $(HTU)_{ox}$的计算

利用 Strand[68]等人的实验数据，先计算停滞液滴的总传质系数，然后根据实验数据加以修正，以估计真实的传质系数。对于停滞液滴

$$k_d=\frac{2\pi^2 D_d}{3d_p}=6.58\times\frac{2.68\times10^{-5}}{0.308}\text{cm/s}=5.73\times10^{-4}\text{cm/s}$$

$$k_c=0.001u_s=0.001\times4.36\text{cm/s}=4.36\times10^{-3}\text{cm/s}$$

则总传质系数为

$$\frac{1}{K_{od}}=\frac{1}{k_d}+\frac{\alpha}{k_c}=\frac{1}{5.73\times10^{-4}}+\frac{0.58}{4.36\times10^{-3}}$$

$$=1.745\times10^3+1.33\times10^2=1.878\times10^3$$

$$K_{od}=5.32\times10^{-4}\text{cm/s}$$

参考 Strand 等人的实验数据（图 2-40）加以修正。在操作条件下，转盘塔内液滴群的 Pleclet 数为

$$Pe=\frac{d_p u_s}{D_d}=\frac{0.308\times4.36}{2.68\times10^{-5}}=5.01\times10^4$$

从图 2-40 可以看出，对于正常操作的中试转盘塔

$$\frac{K_{真实}}{K_{停滞液滴}}\approx1.5$$

因此，实际操作条件下，分散相的总传质系数为

$$K'_{od}=1.5K_{od}=1.5\times5.32\times10^{-4}\text{cm/s}=7.98\times10^{-4}\text{cm/s}$$

根据定义，比表面积用下式计算

$$a=\frac{6\phi_d}{d_p}=\frac{6\times0.111}{0.308}\text{cm}^2/\text{cm}^3=2.16\text{cm}^2/\text{cm}^3$$

分散相总传质单元高度

$$(HTU)_{OD}=\frac{u_d}{K_{od}a}=\frac{0.44}{7.98\times10^{-4}\times2.16}\text{m}=255.3\text{cm}=2.55\text{m}$$

水相(本题中为连续相)总传质单元高度为

$$(HTU)_{ox}=\frac{1}{\varepsilon}(HTU)_{od}$$

$$\varepsilon=\alpha u_d/u_c=0.58\times0.44/0.353=0.723$$

$$\therefore\quad (HTU)_{ox}=\frac{1}{\varepsilon}(HTU)_{od}=2.55/0.723=3.53\text{m}=353\text{cm}$$

(4) 纵向扩散系数的计算

考虑到 Stemerding 的计算公式(2-119) 是根据各种塔径的实验塔的纵向混合数据总结出来的，比较可靠。因此在本例中采用这种公式进行计算

$$E_c=u_c Z_c\left[0.5+0.012\left(\frac{D_R N}{u_c}\right)\left(\frac{D_S}{D_T}\right)^2\right]$$

$$=0.353\times6.5\times\left[0.5+0.012\left(\frac{15\times3.8}{0.353}\right)\left(\frac{21}{30}\right)^2\right]\text{cm}^2/\text{s}=3.33\text{cm}^2/\text{s}$$

对于中间试验塔，取

$$E_d=3E_c=9.99\text{cm}^2/\text{s}$$

(5) 计算所需的塔高

我们用 Miyauchi 和 Vermeulen 发展的扩散模型的近似解法来进行计算。

先估算 $\varepsilon=1$ 时，$(HTU)_{oxp}$的近似值

$$(HTU)'_{oxp}=(HTU)_{ox}+\frac{E_x}{u_x}+\frac{E_y}{u_y}$$

在本题条件下

$$(HTU)'_{oxp}=\left(353+\frac{3.33}{0.353}+\frac{9.99}{0.44}\right)\text{cm}=385\text{cm}$$

萃取塔塔高的初值为

$$L'_0=(HTU)'_{oxp}(NTU)_{exp}=385\times2=770\text{cm}=7.7\text{m}$$

真实的传质单元数为

$$(NTU)_{ox}=L'_0/(HTU)_{ox}=770/353=2.18$$

为了计算分散单元高度$(HTU)_{oxd}$，先计算有关中间变量

$$f_x=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{1.5}}=\frac{2.18+6.8\times0.723^{0.5}}{2.18+6.8\times0.723^{1.5}}=\frac{7.97}{6.36}=1.25$$

$$f_y=\frac{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{0.5}}{(NTU)_{ox}+6.8\varepsilon^{-0.5}}=\frac{2.18+6.8\times0.723^{0.5}}{2.18+6.8\times0.723^{-0.5}}=\frac{7.97}{6.36}=0.782$$

$$Pe_x=\frac{u_cL'_0}{E_c}=\frac{0.353\times770}{3.33}=81.6$$

$$Pe_y=\frac{u_dL'_0}{E_d}=\frac{0.44\times770}{9.99}=33.9$$

$$\frac{1}{(Pe)_0}=\frac{1}{f_xPe_x\varepsilon}+\frac{1}{f_yPe_y}=\frac{1}{1.25\times81.6\times0.723}+\frac{1}{0.782\times33.9}$$
$$=0.01356+0.377=0.0513$$

$$(Pe)_0=19.5$$

$$(HTU)_{oxd}=\frac{L_0}{(Pe)_0+\ln\varepsilon/(1-1/\varepsilon)}=\frac{770}{19.5+\ln0.723/(1-1/0.723)}$$
$$=770/(19.5+0.847)\text{cm}=37.8\text{cm}$$

因此表观传质单元高度为

$$(HTU)_{oxp}=(HTU)_{ox}+(HTU)_{oxd}=(353+37.8)\text{cm}=391\text{cm}$$
$$L_0=(HTU)_{oxp}(NTU)_{oxp}=782\text{cm}$$

此值与塔高的初值尚有一定的误差。因此，重复迭代一次，则求得

$$L_0=783\text{cm}=7.83\text{m}$$

因此，该中间试验转盘塔的有效传质段高度应为7.83m。此外，为了保证两相有足够的澄清时间，在转盘塔两端还应设计相应的两个澄清段以及其它附属机构。

2.7.6 转盘萃取塔的改进

(1) 转盘萃取塔剖析

转盘萃取塔（RDC）具有结构简单，操作稳定、处理能力大及安装维修方便等特点，因此在石油炼制和化学工业中得到了广泛应用。但是在工业放大过程中往往存在传质效率急剧下降的问题。Hanson在“液液萃取的最新进展”一书中曾指出：对于大型搅拌萃取塔，约有90%的塔高是用于补偿纵向混合不利影响的[73]。但是，国外有关转盘萃取塔等搅拌萃取塔性能和设计计算的论文虽然很多，但如何解决它们在工程放大中性能下降问题的研究却鲜见报道。

转盘萃取塔曾在我国润滑油糠醛精制过程中得到广泛的应用。但由于存在转盘转和不转一个样的问题，传质效率很低。不转的转盘萃取塔相当于板环塔，一个塔径 2.4m，塔高约 25m 的糠醛精制转盘萃取塔往往仅相当于 3 个理论级的传质效果。随着对润滑油质量要求的提高和原料质量的下降，这些工业装置急待改造。

针对上述问题，费维扬等进行了系统的文献调研和理论分析[71]。考虑到润滑油糠醛精制体系界面张力仅 0.002N/m 的特点，对计算液滴平均直径、特性速度、液泛特性、传质系数和纵向扩散系数的方法进行了系统的比较，编制了一套以扩散模型为基础的计算机程序，对工业规模的糠醛精制转盘萃取塔的性能进行了详细的计算和分析。结果表明，大型转盘萃取塔用于极低界面张力体系（如界面张力仅 0.002N/m 时）确实存在搅拌转速对传质性能影响不大的现象，而且在搅拌转速提高时由于塔内纵向混合的急剧增加，导致传质效率急剧下降。为此，急需探索抑止转盘萃取塔内纵向混合的途径。

（2）新型转盘萃取塔（NRDC）的研究和开发

孙建辉[74]在转盘萃取塔内进行了增设旋转挡板的原理性实验，取得了良好的结果。万银坤[75]进行了转盘萃取塔内流场测定和结构改进的研究。激光多普勒测试仪（LDV）流场测量和计算流体力学（CFD）模拟表明，转盘萃取塔内级间的纵向混合确实非常严重。而在转盘萃取塔固定环的水平位置上增设多孔旋转挡板后，可以有效地控抑制级间纵向混合。为了验证流场测量和计算流体力学模拟的结果，在塔径为 100mm 的转盘萃取塔内进行了系统的流体力学和传质实验。实验中选用正丁醇-丁二酸-水体系模拟实际工业体系。新型转盘塔（NRDC）和普通转盘塔（RDC）的传质性能和流体力学性能的比较绘于图 2-42 和图 2-43。由实验数据可以看出，安装了挡板的 NRDC 的传质效率与没有挡板的 RDC 相比明显增加，理论级数提高了 20%～40%，而通量则变化不大[75]。

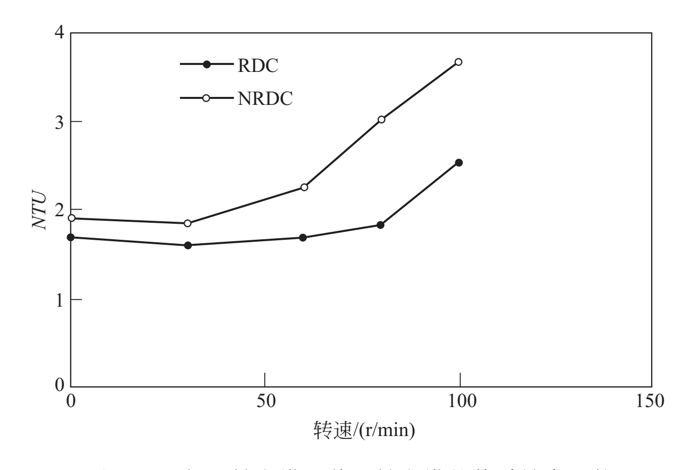


图 2-42　新型转盘塔和普通转盘塔的传质效率比较

在这些研究工作的基础上，费维扬等提出了“一种装有级间转动挡板的转盘萃取塔”的发明专利（ZL 99 1 06151.9）[76]，图 2-44 为新型转盘萃取塔（NRDC）的示意图。图 2-45 为用计算流体力学（CFD）方法模拟的 NRDC 塔内三维流场图，可以看出，级间的返混得到了有效的控制。

（3）应用举例

新型转盘萃取塔（NRDC）已在己内酰胺等生产过程中得到成功的应用[32,77]。例如某厂原设计的已内酰胺萃取塔内径 1.9m，塔高约 23m。在原设计负荷下操作时，塔底部的萃余液中己内酰胺已超标，既损失大量产品，又污染环境。采用 NRDC 对该塔进行技术改造后，

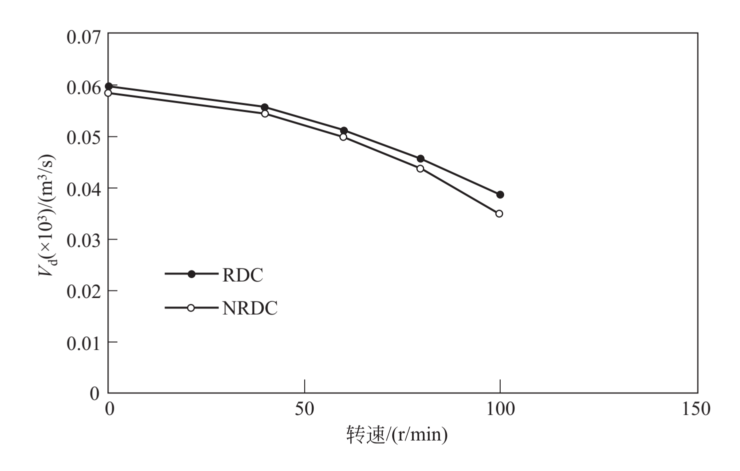


图 2-43　新型转盘萃取塔与普通转盘萃取塔通量比较

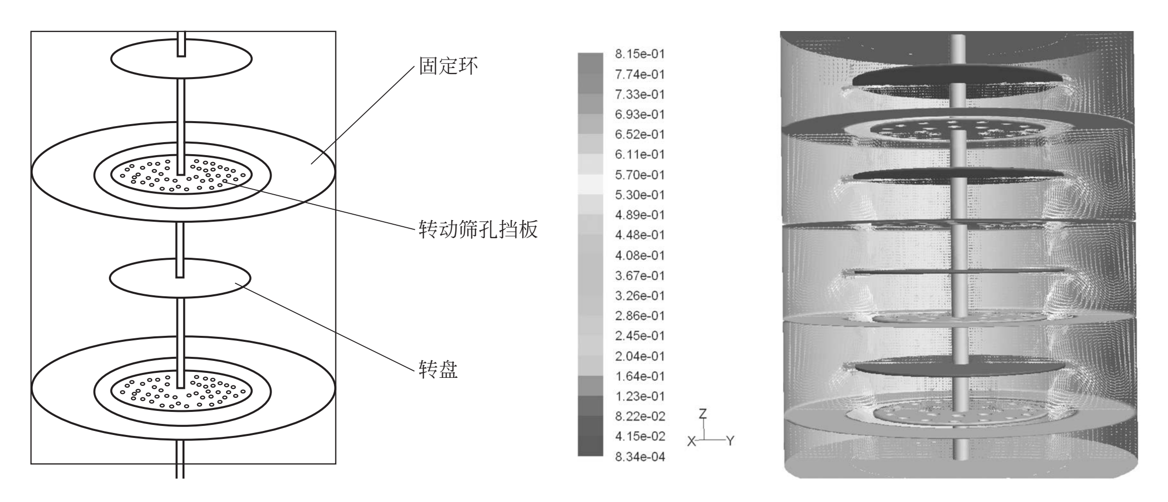


图 2-44　新型转盘萃取塔（NRDC）

图 2-45　CFD 模拟的 NRDC 塔内三维流场

不仅使塔的处理能力提高了 40%，而且塔底萃余液中己内酰胺浓度也大幅度下降，大大低于设计指标。技术改造过程中可以利用原有的转轴和转盘，技术改造投资较低。由于技术改造的经济效益和环境效益显著，此项技术已在多项新建的己内酰胺工程中得到采用。

主要符号说明

符号	说明	符号	说明
a	比表面积，m^2/m^3	f	计算的中间变量
C_A, C_R, C_S	有关公式的常数	g	重力加速度，$9.81 m/s^2$
D	分子扩散系数，m^2/s	$HETS$	理论级当量高度，m
D_R	转盘塔转盘直径，m	$(HTU)_{ox}$	真实的传质单元高度，m
D_S	转盘塔固定盘内径，m	$(HTU)_{oxd}$	分散单元高度，m
D_T	塔径，m	$(HTU)_{oxp}$	表观的传质单元高度，m
d_p	液滴平均直径，m(cm)	k	分传质系数，m/s
d_m	液滴平均直径，m(cm)	K	总传质数，m/s
$d_{3,2}$	Sauter 平均直径，m(cm)	L	萃取柱高度(或用 H 表示)，m
E	纵向扩散系数，级效率，m^2/s		水相流量，m^3/s
F	修正系数	L_R	流比，$L_R=V/L$

m	平均线的斜率，dc_w/dc_o	Re	Reynolds 数，$Re=Lu\rho/\mu$
N	转速，1/s	Sc	Schmidt 数，$Sc=\mu/(\rho D)$
N_{cr}	临界转速，1/s	Sh	Sherwood 数，$Sh=kL/D$
n	板数，修正的 Pratt 公式中的指数，滴数	**希文字母**	
$(NTU)_{ox}$	真实的传质单元数	α	分配系数
$(NTU)_{oxp}$	表观的传质单元数	α'	返混修正因子
N_T	理论级数	ε	萃取因子，$\varepsilon=aV/L$
P	功率因子	μ	黏度，Pa·s
u	空塔流速，m/s	ρ	密度，kg/m^3
u_o	特性速度，m/s	γ	界面张力，N/m
u_s	滑动速度，m/s	Ψ_z	表示系物性影响的数群
u_t	液滴的终端速度，m/s	**下标**	
V	有机相流量，m^3/s	c	连续相
v	转盘塔转盘的周边速度，m/s	cr	临界值
ϕ	存留分数（ϕ_d 表示分散相存留分数，ϕ_d 也可用 Z 或 x 代替）	d	分散相
		f	液泛时的数值
		max	最大值
Z_c	转盘塔的固定盘间距，m	o	总的
Fr	Froude 数，$Fr=g/(D_R N^2)$	x	水相
Pe	Peclet 数，$Pe=Re\cdot Pr=Lu/D$	y	有机相

参 考 文 献

[1] Thornton J D."Science and Practice of Liq.-Liq.Extn"Vol.2,Clarendon,Oxford,1993.

[2] Cusack R W and Glatz D J. Chem. Eng., 1996, July, 96.

[3] 费维扬. 化工进展, No. 2000, 1: 11.

[4] 汪家鼎，陈家镛. 溶剂萃取手册. 北京：化学工业出版社，2001.

[5] ISEC2005 Organixing Committee, "Solvent Extraction for Sustainable Development", ISEC2005 Program and Abstracts, Beijing, China, 2005.

[6] Gmebling J Onken U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Frankfurt: PECHEMA, 1979.

[7] Sorenson J M, Arlt W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Frankfurt. DECHEMA, 1979.

[8] Robbins L A. Chem. Eng. Prog, 1980, 76(10):58.

[9] Leo hansch, Elkins. Chem. Rev., 1971, 71 (6): 525.

[10] Wisniak J, Tamir A. Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction: A Literature Source Book. Amsterdam: Elsevier, 1980.

[11] Reid R C, Prausniz J M, Sherwood T K. 气体和液体的性质. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

[12] Frendenslund A, Jones, R L, Prausnitz J M. AIChE J., 1975,21:1086.

[13] Cmehling J, Rasmussen P, Fredenslund A. IEC Proc. Des. Dev., 1982,21:118.

[14] Magnussen T, Rasmussen P, Fredenslund A. IEC Proc., Des. Dev., 1981,20:331.

[15] Fredenslund A, Rasmussen P. Fluid Phase Equilibria, 1985,24:115.

[16] Treybal R E. Mass Transfer Operation. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

[17] 李以圭，李洲，费维扬编. 液-液萃取过程和设备·上册. 北京：原子能出版社，1981：287.

[18] Holland C D. Fundamentals and Modeling of Separation Processes——Absorption, Distillation, Evaporation and Extraction Prentice-Hall Inc., 1975.

[19] Hanson C. Proceeding of International Symposium on Solvent Extraction in Metallurgical Processes, 1972,P.6.

[20] Misek T, Rod V. Chap. 7 in "Recent Advance in Liq. -Liq. Extraction", ed. by Hanson, C., Pergamon,

Oxford，1971.

［21］ Sleicher C A. AIChE. J.，1959,5:145.

［22］ Sleicher C A. AIChE. J.，1960,6:519.

［23］ Miyauchi T，Vermeulen T. IEC.，Funds.，1963,2:304.

［24］ Miyauchi T，Vermeulen T. IEC.，Funds.，1963,2:113.

［25］ Hartland S，Mecklenburgh J C. Chem. Eng. Sci.，1966,21:1209.

［26］ Ricker N L，et al. AIChE. J.，1981，27：277.

［27］ Olney R B. AIChE. J，1964,10:927.

［28］ Rod V. Brit，Chem. Eng.，1966,11:483.

［29］ Hartland S，et al. The Theory of Backmixing，New York：Wiley，1975.

［30］ Gourdon C，Casamatta G，Muratet G. Chap. 7 in "Liquid-Liquid Extraction Equipment" ed. by J. C. Godfery & M. J. Slater，Chichester：Wiley，1994.

［31］ Lo，The C，et al. Extraction：Liquid-Liquid，in Kirk-Othmmer Encyclopedia of Chem. Eng.，4th. ed.，1993，Vol. 10：125-180.

［32］ 费维扬，任钟旗. 化工进展，2004，No. 1：12.

［33］ Philhofer Th，Godel P. Verfahrenstechnic，1977,11:667.

［34］ Kosters W C G. Chap. 13. 1 in The C. Lo et al.，(ed) Handbook of Solvent Extraction. New York：John Wiley & Sons，1983，P. 391.

［35］ Mogli A，Bulmann U. Chap 13. 5 in The C. Lo et al.，(ed).Handbook of Solvent Extraction. New York：John Wiley & Sons，1983，P. 441.

［36］ Logsdail D H，Slater M. J. Chap. 11. 2，Ibid，P. 355.

［37］ Thornton J D. Trans. Inst. Chem. Eng.，1957,35:316.

［38］ 汪家鼎，沈忠耀，汪承藩. 化工学报，No，1965,4:215.

［39］ Qian Y，Fei W Y，Wang J D. Separation and Purification Technology. New York：Marcel Dekker Inc.，1992，P. 213.

［40］ Simons A J F. Chap，11. 1，in The C. Lo et al.，(ed).Handbook of Solvent Extraction. New York：John Wiley & Sons，1983，P. 343.

［41］ Backer W，et al. Chem. -Ing. -Tech. 1991，63(10):1008.

［42］ 于杰等. 清华大学学报：自然科学报，1998，12：92.

［43］ Lo Teh C，Karr A E. IEC.，Proc. Fes. & Dev.，1972，11(4):495.

［44］ 王树楹等编. 现代填料塔技术指南. 北京：中国石化出版社，1998.

［45］ Cavers S D. Chap. 10，in Handbook of Sovent Extraction，ed. By Lo T C，Barid M H I Hanson C. New York：Wiley，1983.

［46］ Stevens G W. Chap. 8，in Liquid-Liquid Extraction Equipment，ed by Godfrey J C，Slater M J. New York：Wiley，1994.

［47］ 尹国玉. 清华大学硕士论文，1988.

［48］ 费维扬等. 中国发明专利 ZL 89109152. 1.

［49］ Blass E，et al. Ger. Chem. Eng.，No. 1986,9:222.

［50］ 费维扬等. 化学工程，1990，18(3):22.

［51］ Kumar A Hartland S. Trans. Ichem. E.，1994，72：89.

［52］ 李以圭，李洲，费维扬. 液液萃取过程和设备. 上册. 北京：原子能出版社，1981.

［53］ Landdha G S，Degaleesan T E. Transport Phenomena in liquid Extraction. New Delhi：Tata McGraw-Hill，1976.

［54］ 费维扬，温晓明，陈德宏. 炼油设计，1998,28(3):38.

［55］ Crawford J W，Wilke C R. CEP.，1951，47(8):423.

［56］ Maloney J. Sec. 21，1，in Chemical Engineer's Handbookd，ed by Perry et al. 6th ed.，New York：Mc Graw-Hill，1985.

［57］ Seibert A F，Fair J R. IEC Res.，1988，27：470.

［58］ Billet R，Mackowiak J. Proceeding of World Congress Ⅲ of Chemical Engineering. 1986，Vol. Ⅱ：774.

［59］ 陈德宏. 清华大学博士论文，1987.

［60］ 费维扬，尹烨东，陈锡勇. 炼油设计，2001，31（10）：33.

［61］ Wen C Y，Fan L T. Models for Flow Systems and Chemical Reactions. New York：Marcel Dekker，1975.

［62］ Vermeulen T，et al. CEP. 1966，62：95.

［63］ Misek T. Coll. Czech. Chem. Comm.，1964，29：755.

［64］ Logsdail D H，et al. Trans. Inst. Chem. Engrs.，1957，35：301.

［65］ Kung E Y，et al. AIChE J.，1961，7：319.

［66］ Misek T. Coll Czech. Chem. Comm，1964，29(9):2086.

［67］ Murakami A，et al. Int Chem. Eng.，1978，18(10):16.

［68］ Strand C P，et al. AIChE. J.，1962，8：252.

［69］ Reman G H，et al. Petro. Refiner，1955，34(9):129.

［70］ Stemerding S. Chem. Ing. Tech.，1963，35：844.

［71］ 费维扬，沈忠耀，汪家鼎. 石油炼制，1980,(10):10.

［72］ Korchinsky W J. Chap. 9，in Liquid-Liquid Extraction Equipment ed. by J C Godfrey，M J Slater. Chichester：Wiley，1984.

［73］ Hanson C. “Recent Advances in Liquid-liquid Extraction”，Oxford，1971.

［74］ 孙建辉. 清华大学硕士学位论文，1988.

［75］ 万银坤. 清华大学博士学位论文，1998.

［76］ 费维扬等. 一种装有级间转动挡板的转盘萃取塔，（ZL 99 1 06151. 9）.

［77］ Wang，YD，Fei WY，et al. Trans IChenE. 80（part A），392（2002）.

第 3 章　吸附与变压吸附

吸附分离过程是用多孔固体（吸附剂）处理流体（气体或液体）混合物，使其中所含有的一种或多种组分积聚或凝缩在其表面，达到分离目的的化工单元操作。

吸附现象的发现及应用已有悠久的历史，早期人类用草木灰防潮去湿，是利用草木灰对水的吸附作用，但吸附现象真正的工业应用是近百年的事情。直到 20 世纪初才有具有工业应用价值的人造吸附剂——活性炭出现，用于糖的脱色。在 20 世纪 20 年代的第一次世界大战中大量使用活性炭于防毒面具，推动了吸附的应用和研究。

1940 年又开发出了硅胶，自从 20 世纪 40～50 年代合成沸石的开发成功、20 世纪 50 年代后期至 60 年代中期变压吸附工艺的发明及其工业化、20 世纪 60 年代以煤为原料的活性炭的扩大利用、20 世纪 70 年代炭分子筛的发明，以及不断发展的吸附理论对气体混合物的吸附行为、多元组分在吸附器中的动力学有了更好更深刻的理解和解释，都对促进吸附技术的应用和发展起到了意义深远的影响。

之后的几十年中，吸附剂物理性质的研究以及各种吸附剂的研制和开发取得了重要的进展，高的比表面积、大的吸附容量、良好的吸附选择性以及良好的力学性能和热稳定性、容易再生等特点的吸附剂相继得到应用，使得吸附技术的应用领域逐步扩大。

在吸附工艺技术方面，20 世纪 50 年代以前仅作为一种干燥、净化、脱色、防毒等辅助性的过程，20 世纪 50 年代以后，由于循环吸附工艺成功应用，使吸附技术逐渐发展到用于大吸附量分离（bulk separations，或称主体分离），特别是能处理像精馏及吸收这种传统分离技术很难解决的问题，例如，在常温下脱除低沸点气体、或是被分离组分间的相对挥发度很小（1.25）以及可能形成共沸物时的分离。吸附法的另一个无法比拟的优点是可以把混合物中某些组分含量降至 10^{-6}（φ）级甚至 10^{-9}（φ）级水平。新的吸附工艺理论和各种新型高效吸附剂的研制成功，以及人们对提高产品纯度、保护环境和节约能源的要求日趋迫切，将进一步推动吸附技术的发展。今天吸附技术已成为化工、石油化工、冶金、电子、医药、环境保护及生物化工等领域中不可缺少的气体分离技术和重要单元过程。

3.1　吸附过程基础理论

3.1.1　吸附基本原理

气体分子碰撞到固体表面失去一定的动能后，被滞留在固体表面上而得以富集和凝聚的现象被称为吸附。吸附是由固体与气体分子间相互作用的力所引起，这些作用力可分为物理作用力和化学作用力，分别引起物理吸附和化学吸附。固体中的原子和分子是靠内聚力结合在一起的，从强的价键力到比较弱的范德华引力（van der Waals′attraction forces）均可称为内聚力。固体内部的分子完全被其它的分子所包围和吸引，所以其引力在各个方向互相抵消，在固体表面就不一样，其一侧空着，吸引力不会在界面突然终止，而是向外延伸，其引力的合力方向指向固体内部，称为剩余引力。就物理吸附而言，当气体与固体接触时，由于固体表面的这种剩余引力的作用，气体分子会被吸引在表面附近而形成一个吸附层，称为吸附相，被吸附的物质称为吸附质。吸附相的密度比一般气体的密度要大得多，有可能接近液体的密度。固体表面的

剩余引力不会单独作用，它们和气体分子发出的引力相联合，这种联合吸引构成一种吸附亲和力，称为吸附力，它的本质是 van der Waals 引力。其来源主要有三种：①一种普遍存在的由原子核和核外电子运动产生的同时伴有近程排斥力的吸引力。非极性分子（正、负电荷中心彼此重合的分子）的偶极矩（分子极性大小的量度）为零，然而吸附质分子和吸附剂表面原子核由于同周围轨道上的电子产生相对振动，在任一瞬间，正、负电荷中心并不相重合，仍然存在着偶极矩，称为瞬间偶极矩。这种瞬间的偶极矩将在邻近分子中诱导出偶极矩，瞬间偶极矩与诱导偶极矩间的相互吸引力，称为色散力。②若固体或气体具有极性，还会有静电力（库仑力）。因为极性分子（正、负电荷中心不相重合的分子）有永久偶极矩，偶极矩间就会产生静电吸引的静电力。③永久偶极矩诱导邻近分子使其发生电荷位移，出现诱导极化又称变形极化，产生诱导偶极矩的诱导力。色散力存在于极性分子或非极性分子中，而静电力只存在于极性分子，三种作用力中，除了个别极性很强的分子外，色散力是主要的。如果此时没有其它力干扰的话，吸附力大的物质就比吸附力小的物质优先吸附。吸附层中的分子不仅与固体相互作用，也与吸附层内的邻近分子相互作用。随着固体表面吸附的分子越来越多，吸附层变得越来越紧密，吸附分子间的相互作用就变得越来越重要。在某种程度上，紧密的单层起到固体延伸的作用，从气相中吸附更多的气体分子，特别是当吸附温度低于气体的临界温度而压力又不是很低时，被吸附的气体分子的剩余引力还会再吸附而形成第二层乃至多层分子，如图 3-1 所示，然而吸附力从里到外一层比一层微弱。

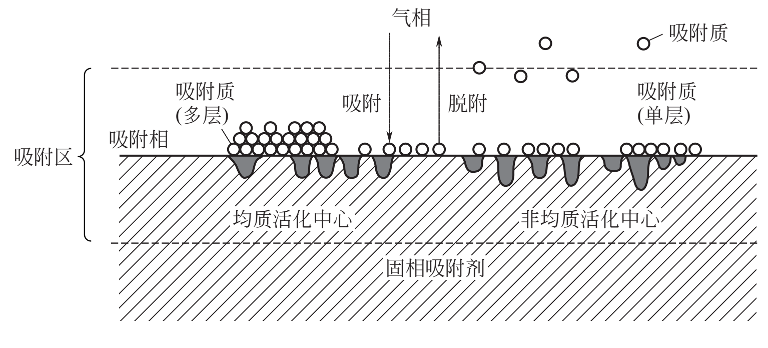


图 3-1　吸附和脱附现象

虽然固体表面都有吸附气体的能力，但是只有具有巨大比表面积（$200 \sim 1000 m^2/g$）的固体物质才在工业上有应用价值，能有如此大比表面积的固体必然是高分散固体（如硅胶、活性氧化铝，其孔结构由许多微粒堆积而成）或是具有发达孔系统的固体（如活性炭和分子筛），这类物质称为吸附剂。这些吸附剂的巨大表面积是在固体颗粒内部微孔孔壁的表面，它的外表面积很小，气体分子是通过固体的表面扩散到它的内部。

3.1.2　物理吸附和化学吸附

根据吸附质分子和吸附剂固体表面分子之间键的性质，吸附可分为物理吸附及化学吸附。

物理吸附：由 van der Waals 引力产生的吸附为物理吸附。吸附质分子和吸附剂表面分子之间的吸引机理，类似于气体的液化和蒸气的冷凝，并没有发生电子转移、原子重排或化学键的破坏与生成等现象，当温度降低到气体正常冷凝温度时，吸附能力会大大增加。在吸附剂表面形成单层或多层分子吸附时，第一层的吸附热通常比气体的正常冷凝热大得多，当吸附层数增多时，逐渐接近其液体的气化热或其气体的冷凝热。物理吸附的吸附热较低，一般在几十千焦/摩尔左右。物理吸附不需要活化能（即使需要也很小），吸附温度越低吸附量越大，吸附和

解吸的速度都很快。

化学吸附：吸附质分子和吸附剂表面的分子起化学反应，在它们的原子之间发生了电子转移，并形成了离子型、共价型、自由基型、配合型等吸附化学键，组成表面中间物体，因此，可以把化学吸附看成一个表面化学过程。其吸附力为化学键力，化学吸附容量的大小，因被吸附分子和吸附剂表面分子间形成吸附的化学键力大小的不同而有差异。化学吸附的吸附热接近于化学反应的反应热，如氧气在钨上的吸附热是 812.2kJ/mol，而氧气与钨反应生成 WO_3 的反应热是 808.1kJ/mol；CO 在 Ni 上的吸附热是 175.8kJ/mol，而 CO 与 Ni 反应生成 $Ni(CO)_4$ 的反应热是 146.5kJ/mol，其吸附热都在几百千焦/摩尔，比物理吸附的高得多[1]，其变化的幅度也大。化学吸附是单层吸附，需要一定的活化能，提高温度会增加吸附量。在相同的条件下，其吸附（或解吸）速度都比物理吸附的慢，因而，化学吸附具有较高的选择性。

物理吸附和化学吸附可以同时发生，因此，有时需要考虑两种吸附在吸附过程中作用的可能性。不过，一般情况下，总是以某一种吸附方式为主。有时温度可以改变吸附的性质，例如氢在镍上，在低温时，具有足够高能量的分子很少，化学吸附速度很低，因此吸附过程主要是快速的物理吸附，而且很快就达到平衡。由于吸附是放热过程，所以随温度升高吸附容量下降，如图 3-2 中的 AB 段所示。越过最低点后，温度可达到吸附分子的活化温度，亦吸附分子获得足够的吸附活化能后即转化为化学吸附。由于温度升高活化分子数目迅速增多，所以吸附容量随温度上升而增加，达到最高点 C 时化学吸附达到平衡。又由于吸附是放热过程，故温度继续上升，吸附容量又开始下降，平衡向脱附方向移动。如氧气在炭上的吸附，在低温下是物理吸附，在高温下是化学吸附。浸渍了某些化学物质的吸附剂，在常温下既有物理吸附也有化学吸附，如防毒面具。在气体分离过程中遇到的绝大部分是物理吸附，也有一些例子如活性炭（或活性氧化铝或分子筛）上载铜的吸附剂，它具有较强选择性吸附 CO 或 C_2H_4 的特性，具有物理吸附及化学吸附性质。

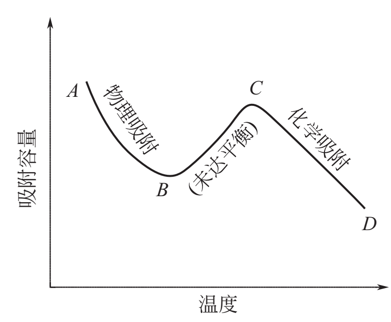


图 3-2　吸附等压线

多数物理吸附过程进行得极快，参与吸附的各相间的平衡瞬间即可达到，被吸附的气体也可以很容易的脱附，所以物理吸附是可逆的。化学吸附过程的脱附就比较困难，并会伴有化学变化，如 O_2 在活性炭上的化学吸附，加热脱附出来的是 CO 和 CO_2 的混合物。故工业上较少应用于气体分离，本章以叙述气体的物理吸附为主。

3.1.3　吸附热力学基础

3.1.3.1　吸附平衡

从微观上看，吸附后的分子并不是静止不动的，还有一定的运动，如在表面上的振动等，并与固体表面的原子交换能量，当停留时间足够长时，它们之间将达到热平衡。与此同时，有一部分已被吸附的气体分子，因本身的热运动及外界气态分子的碰撞，会从固体表面的热能交换中获得足够的能量，并克服固体的引力后又不断返回到气相中去，这种现象称为解吸或脱附，如图 3-1 所示。当被吸附的分子数量和脱附的相等时，形成了动态的平衡，从宏观上看吸附作用已不再存在了，这种状态称为吸附平衡。这种平衡是在一定温度和压力条件下建立的，是暂时和相对的，一旦条件改变，原有平衡被打破又建立起新的平衡关系。

就单组分气体的吸附而言，当达到吸附平衡时，单位质量吸附剂所吸附的气体量（称为静态平衡吸附容量，单位：mol/g、mL/g、g/g）取决于：①吸附剂的种类；②吸附质的种类；

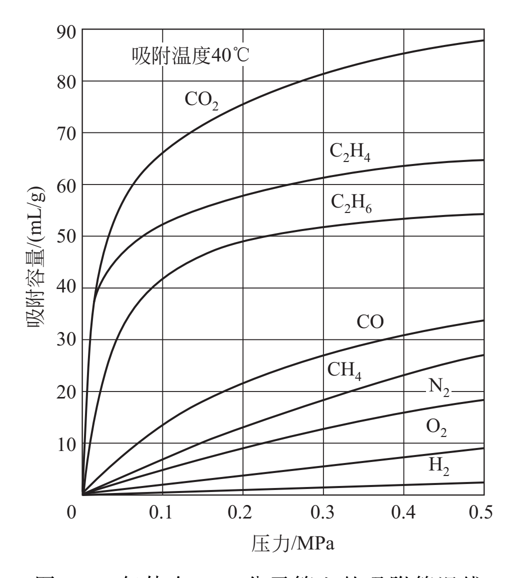
③吸附温度；④吸附剂表面上吸附质的浓度。与气液相平衡相比，吸附平衡就复杂得多，这是因为有吸附剂参与平衡过程，而吸附剂的性质不仅取决于它的化学组成，更取决于它的表面状况和孔隙结构。吸附平衡也可以通过相律来说明其复杂性[2]，对于一个吸附系统，由于在吸附剂与吸附质之间还存在着一个独立的相——吸附相，因此：

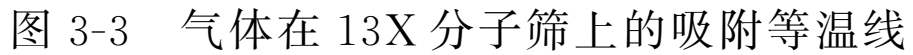
自由度＝独立组分数＋相数－2

对于单组分的吸附平衡，独立组分为吸附质和吸附剂；相数为流体相、固相和吸附相。因此，纯组分吸附平衡的自由度将等于 3（而单组分气液平衡的自由度仅等于 1），即平衡吸附量将随温度、压力及吸附剂的变化而改变，换言之，平衡吸附量与系统的温度、气体的压力以及气体与固体间的相互作用的特性有关。从另一角度看，这种复杂性也给吸附分离工艺的设计和操作带来极大的灵活性。对于给定的气-固体系，在平衡状态下的吸附容量可直观地表示为

$$q=f(p,T) \tag{3-1}$$

式中，q 为平衡吸附容量。在温度 T 恒定时，q 仅是 p 的函数。此时，表达平衡吸附容量与压力对应关系的曲线称为吸附等温线，如图 3-3、图 3-4 所示[3]。表达在一定压力下平衡吸附容量与温度对应关系的曲线则称为吸附等压线，表达在一定平衡吸附容量下压力与温度关系的曲线称为吸附等量线。等温线、等压线及等量线三者是相互关联的，由一类曲线可以求取另一类曲线。实用上多取等温线的形式，等压线间或遇到。吸附的普遍规律是，平衡吸附容量随着温度的降低和压力的升高而增加。当降低系统温度时，运动着的气体分子的能量减小，使其更接近于静止状态，吸附每一个气体分子的剩余引力就比较小，这样，吸附剂省下的引力就可吸附更多的气体分子；当提高系统压力时，气体的密度增加，气体分子碰撞到吸附剂表面的机会增多，因而，更易于被吸附剂表面的剩余引力所捕获。反之，提高温度和降低压力则气体的平衡吸附容量就会减小。




图 3-3　气体在 13X 分子筛上的吸附等温线

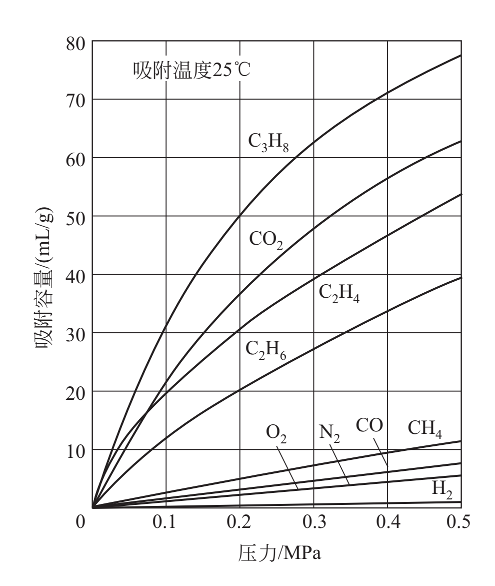


图 3-4　气体在细孔硅胶上的吸附等温线

气体分子的吸附过程可能是单分子层吸附，可能是多分子层吸附，也可能是由于毛细管凝聚所致，哪一种机理起主要作用视具体条件而定。专题文献中已经记录了数以万计的气相吸附等温线，它们基本上可归纳为六种基本类型，如图 3-5 所示。类型Ⅰ是一个随相对压力的增加吸附容量曲线向上弯曲（凸形）的吸附等温线，特别是在低相对压力下吸附容量迅速上升（在

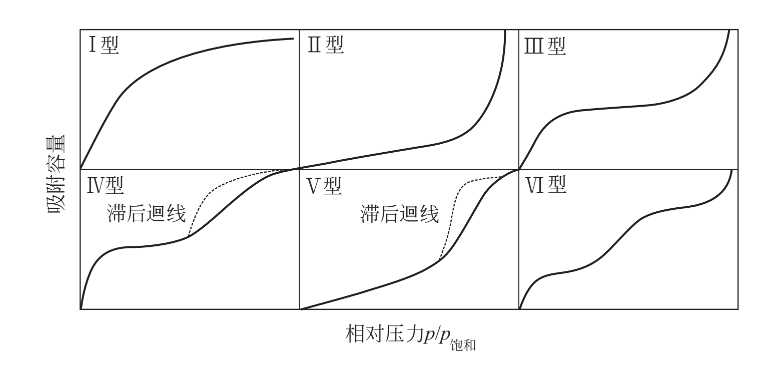


图 3-5　吸附等温线类型

这一段可接近直线），从吸附角度看是有利的过程，故称为有利的等温线，通常认为是单分子层的特征曲线，如有机蒸气在活性炭上的吸附等温线；而类型Ⅱ正好相反，是一个随相对压力的增加吸附容量曲线向下弯曲（凹形）的吸附等温线，在低相对压力下吸附容量缓慢上升，只是在高相对压力下它才达到饱和吸附，故称为不利的等温线，如溴在硅胶上的吸附等温线；类型Ⅲ、Ⅳ在低相对压力范围曲线向上弯曲，在高相对压力范围曲线则向下弯曲；类型Ⅴ正好相反，在低相对压力范围，曲线向下弯曲而在高相对压力范围曲线则向上弯曲，如水在活性炭上的吸附等温线；类型Ⅵ则是向上弯曲和向下弯曲交叉出现的阶梯形等温线，这类等温线虽然相当罕见但却有特殊的理论意义。类型Ⅳ、Ⅴ在高相对压力范围具有滞后迴线，迴线的下支代表系统逐渐增压时的测量值，迴线的上支代表系统逐渐减压时的测量值。换言之，在再生期间（虚线）与吸附期间显现出不同的轨迹，引起的原因是吸附剂的毛细管内凝聚了液体，在解吸时释放缓慢的滞后现象。吸附等温线的形状和斜率的变化对吸附动力学和吸附操作有着密切的关系，类型Ⅰ和Ⅲ是分离过程中最常遇到的，而通常认为只有类型Ⅰ的吸附剂较适于循环吸附分离的应用，因为吸附和脱附的速度较为合适，还由于在低压力下吸附质吸附量仍保持在较高的水平，特别适于痕量吸附质的脱除。

描述温度恒定时，吸附平衡规律的数学公式称为等温吸附公式，许多学者从不同的模型和学说出发，推导和修正出各种吸附等温方程，这些学说一般基于以下的假设：①固体表面的被吸附组分只能形成单分子层；②可以存在多分子层；③毛细管凝缩；④吸附层的外缘是一个等势面，其各点的吸附势相等。以及一些其它的假设。然而，由于吸附机理的复杂，没有一种学说或理论能很好地解释或描述所有的吸附现象，每一种只能适用于某些吸附系统。比较著名和经典的如兰格缪尔（Langmuir）等温线方程、弗里因德利希（Freundlich）等温线方程、B. E. T（Brunaur、Emmett、Teller）等温线方程及玻兰尼（Polanyi）吸附势理论等。

最简单的吸附等温线表达式是亨利（Henry）吸附公式，它表达了吸附过程中，吸附容量与压力（或浓度）成正比关系：

$$q=Ap \tag{3-2}$$

式中，q 为平衡吸附容量；p 为气体压力；A 为亨利系数，等于通过原点的等温线斜率。

该公式只限于吸附量占形成单分子层吸附量的 10%以下，即吸附剂表面最多只有 10%被吸附质分子所覆盖，才能适用这个公式。对于压力很低的气相吸附，多数情况下，能服从此公式。

Langmuir 方程式是迄今应用最广的吸附等温线表达式，他提出的单分子层理论对气体吸附推导出了如下吸附平衡表达式：

$$q=q_{\mathrm{m}}\frac{bp}{1+bp} \tag{3-3}$$

式中，q 为吸附容量，g/g；q_{m} 为单分子层吸附量，g/g（此时单分子层覆盖满，覆盖度 $\theta=1$，即饱和吸附量）；b 为常数，与温度有关；p 为气体压力，MPa。

Langmuir 方程式所描述的吸附过程符合实际中经常遇到的图 3-5 中类型Ⅰ和类型Ⅲ的低压部分，在很低压力下，上式可简化为 $q=Kp$（$K=q_{\mathrm{m}}b$），即类似亨利公式。在很高压力时，方程式(3-3) 简化为 $q=q_{\mathrm{m}}$，相当于吸附剂表面全部被吸附质所覆盖，成为饱和吸附状态，吸附量已与压力无关，成为定值，吸附等温线趋于一条渐近线，如图 3-5 中类型Ⅰ中高浓度（压力）部分。

Polanyi 吸附势理论是假定从固体吸附剂表面开始到其作用力所能及的空间范围，存在着许多吸附势的等势面，定义某一等势面的吸附势为 1mol 气体从吸附力刚能起作用的气相吸引至该等势面时所做的功。简言之，从气相转移至吸附相所需的能量。每一个气相压力 p 都对应一个吸附量 q 和一个吸附相体积 V_{c}，因而也都对应一个等势面。假设吸附相的凝聚态为液态，而且其蒸气压为吸附质在该温度下的饱和蒸气压 p_{s}，那么每一个等势面的吸附势 ε(kJ/mol) 等于 1mol 理想气体受此力作用从 p(MPa) 压缩至 p_{s}(MPa) 所需的功：

$$\varepsilon=RT\ln\frac{p_{\mathrm{s}}}{p} \tag{3-4}$$

吸附势在吸附剂表面上达到最大值 $\varepsilon_{\max}$，平行等势面的吸附势 ε_{i} 值随着它们与表面距离的增加而有限地逐渐减小，每个等势面和吸附剂表面之间形成体积 V_{i}，直至吸附势减小到 0（吸附力刚好不起作用)，此时的极限等势面到吸附剂表面所构成的体积为极限体积 $V_{\max}$。在此体积内，吸附势 ε_{i} 与体积 V_{i} 的关系通过作图形成一条特性曲线，如图 3-6 所示[4]。因为吸附势与温度无关，对于给定的吸附质-吸附剂系统，所有温度下的（V_{c}，ε）标绘点都落到同一条特征曲线上，即其特征曲线也是一定的，与温度无关。特征曲线不仅可以间接地提供吸附剂的孔径分布情况（如图 3-19 所示)，还可以利用它来推算任何温度和压力下的吸附平衡数据，其结果与实验数据相当吻合。

对于气体混合物，当其中被吸附的气体是由几种吸附性能相近的气体组成时，则吸附容量不仅与温度、压力有关，而且随着气体组成的改变而变化。假设各组分互不影响，通过扩展的 Langmuir 方程可将纯组分用于 n 个组分的混合物，每个组分的吸附量（q_i）为：

$$q_i=\frac{q_{\mathrm{m}i}b_i p_i}{1+\sum_{j=1}^{n}b_j p_j} \tag{3-5}$$

式中，$q_{\mathrm{m}i}$、b_i 都是纯组分吸附时的对应值，p_i 为气相中组分 i 的分压。总吸附量为各组分吸附量之和。

方程式(3-5) 是诸多多组分吸附的吸附器动力学计算中所使用的主要模型，然而，所有这些理论或模型还需要进行广泛的验证。

对于多组分气体混合物的吸附平衡数据，通常，都是通过实验测得。二元组分气体混合物的吸附平衡数据，则常用类似于蒸馏的平衡曲线 x-y 图来表示，如图 3-7 所示[5]。当它们的吸附程度相近时，则任一组分的吸附容量，将受另一组分存在的影响。如果其中一种组分的吸附容量显著地比另一组分大，而它的吸附容量通常不会因有弱吸附组分的存在而受显著的影响，

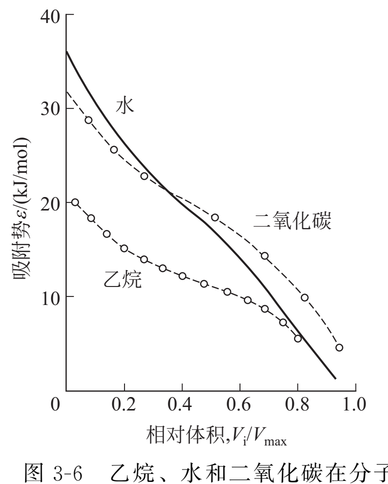


图 3-6 乙烷、水和二氧化碳在分子筛上吸附势与相对体积的关系

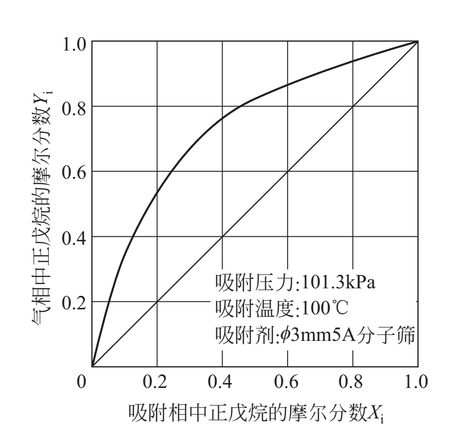


图 3-7 正戊烷-正己烷二元系统的吸附平衡相图

此时，它就可采用纯的强吸附组分的吸附等温线。

对于三元组分的气体混合物（其中一组分为惰性组分）的平衡数据，也可以用三角相图表示。M. S. Ray 收集了 63 篇有关各种无机气体、烃类气体和混合物气体在各种吸附剂上及不同温度压力下的吸附等温线的数据[6]，A. Mersmann 等收集了 42 篇有关各种二元、三元气体混合物在各种吸附剂上及不同温度压力下的吸附等温线的数据[7]，都将其汇编成了目录。

3.1.3.2 吸附热

由于运动的分子内含有分离能和转移能，使分子保持着气（汽）体状态。当吸附质分子接近吸附剂表面到 van der Waals 引力起主要作用的距离时，它只有以放热的形式将其能量释放出来，降低自身的自由度，才能使它处于“静止”状态，依附于吸附剂表面，这种伴随吸附过程的热效应称为“吸附热”。吸附热可以表征物理吸附或化学吸附的特性，也是吸附剂对吸附质吸附强弱的量度。对吸附热的研究，可以了解吸附力的性质、吸附键的类型、表面均匀性以及吸附分子间相互作用的情况，因此，吸附热也是选择适宜的吸附剂需要考虑的因素之一。物理吸附的吸附热一般接近其吸附质的冷凝热，吸附质在沸石上的吸附热比在其它吸附剂上的高，约是冷凝热的 1～2 倍或更高些，但是，吸附热首先是由吸附质的性质所决定，其次才是吸附剂的性状。一般低沸点气体氩、氢和甲烷在沸石上的吸附热都很小，如在 CaA 型沸石上，Ar 的吸附热为 15.25kJ/mol（315K），CH_4 为 11.723kJ/mol（290K）。随着吸附质分子量、极性和不饱和度的增加，其吸附热显著加大，以 NaX 沸石为例，C_2H_4 为 37.262kJ/mol、C_6H_6 为 75.362kJ/mol、H_2O 为 77.456kJ/mol，虽然水的分子量最小但是极性最强，它在沸石上的吸附热比乙烯和苯都高[8]。

吸附热数值的大小可以用积分吸附热或微分吸附热表示。积分吸附热是指在吸附平衡时，已经吸附的那部分吸附质所放出的吸附热的平均值。它反映了吸附过程中，一个比较长的时间内，热量变化的平均结果。前面所述用于区分物理吸附或化学吸附的吸附热，就是积分吸附热。微分吸附热是指在吸附剂上在吸附小量气体时造成的热量变化，它反映了吸附过程中某一瞬间的热量变化，而且是对一定量的吸附气体而言的。换言之，它是被吸附气体的浓度保持一定的情况下，相对大量的吸附剂每吸附单位质量（每一分子数）的吸附质引起焓值的改变。图 3-8[9] 表示了石墨炭黑吸附丁醇类过程中微分吸附热的变化，从中可以看出吸附热在开始时最

大，随着吸附量的增加（即吸附质覆盖吸附剂表面的增多），微分吸附热逐渐减小。微分吸附热曲线下的面积等于微分吸附热的积分面积。

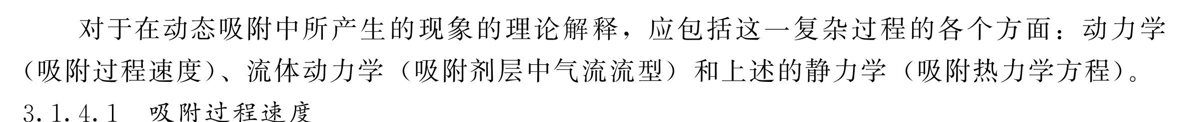
积分吸附热 Q_i 和微分吸附热 Q_d 二者之间的关系为：

$$Q_\mathrm{i}=\frac{1}{q}\int_0^q Q_\mathrm{d}\,\mathrm{d}q \tag{3-6}$$

式中，q 为吸附剂的吸附量。由此可见，积分吸附热是各种不同吸附程度下微分吸附热的平均值。

图 3-8　吸附过程微分吸附热

3.1.4　吸附动力学基础



对于在动态吸附中所产生的现象的理论解释，应包括这一复杂过程的各个方面：动力学（吸附过程速度）、流体动力学（吸附剂层中气流流型）和上述的静力学（吸附热力学方程）。

3.1.4.1　吸附过程速度

气体分子除了会被吸引在固体颗粒外表面外，它还会从外表面大体均匀地透入固体颗粒的内部（扩散），称为吸收，当吸附和吸收同时进行时，称为吸着。从微观上看，在吸附过程中气体分子向吸附剂内表面转移要经过三个历程：①吸附质分子首先从流体主体通过流体界膜扩散到固体吸附剂颗粒外表面的外扩散过程，也称为膜扩散过程，此时，气体分子运动的平均自由程与孔半径相比是很大的；②吸附质分子再从吸附剂颗粒外表面沿着颗粒的微孔深入至其内表面的内扩散过程，也称为孔扩散过程或颗粒扩散过程，此时，平均自由程不超过孔的直径；③在吸附剂内表面的吸着。脱附的过程气体分子的历程正好与吸附的过程相反。

吸附过程速度就是在单位时间内被单位质量吸附剂所吸附的物质量，简称吸附速度。从前述的吸附过程中气体分子向吸附剂内表面转移所经过的三个历程来分析，吸附速度可分为三种：①在吸附剂周围的气体界膜内，吸附质的扩散速度；②在吸附剂颗粒内，吸附质的扩散速度；③吸附剂内部表面上的吸着速度。由于第三种速度相对于前两种速度其数量级要大得多，因此可以认为吸着是瞬时完成的。在常温常压下所需的时间约为 $10^{-7}\sim10^{-5}$s，对吸附速度的影响可以忽略不计[10]，那么吸附过程就成为一个传质过程，第一、二种速度是关键，其中最慢的速度起控制作用。换言之，吸附质的传质速度就是吸附质在通过颗粒内、外两侧时受到阻力，使扩散速度受到控制。当气体吸附质自由扩散流经吸附剂表面的速度非常慢时，则颗粒表面就会形成一层很厚的气膜，气膜的扩散阻力就会大于颗粒内部的扩散阻力，这样，气膜阻力就成为决定速度的关键了。此时，就要考虑用较高的流速，以使通过气膜的阻力降尽可能小，从而能由孔扩散来决定速度。孔扩散是一个很复杂的过程，它同颗粒内变化范围很宽的孔结构有密切的关系。像活性炭这类孔系统由大孔、中孔（或称过渡孔）、微孔和极小的超微孔组成，如图 3-9 所示。大孔、中孔犹如通道一样，吸附质分子通过它们向微孔深处扩散，这种孔结构决定着不相同的扩散机理，存在着气相的分子扩散和孔壁表面的扩散，在孔壁上一个被吸附的分子可以因克服脱附能而脱附，也可以因克服表面扩散能而跳到相邻的一个位置或跳到对面壁上的某一位置，当孔径小到仅仅相当于分子直径时，则产生活性狭缝扩散等。而对于分子筛这种晶体内扩散，其速度不仅与扩散分子的形状、尺寸和极性有关，还与晶体通道的几何形状和尺寸，阳离子的分布、尺寸、电荷和数目，以及晶格缺陷等有关。在气体分离的情况下，第一种速度的影响通常可以忽略不计，而第二种速度对于吸附动力学的影响是极其重要的。按吸附动力学的原理，吸附速度也可以用下式[11]表示：

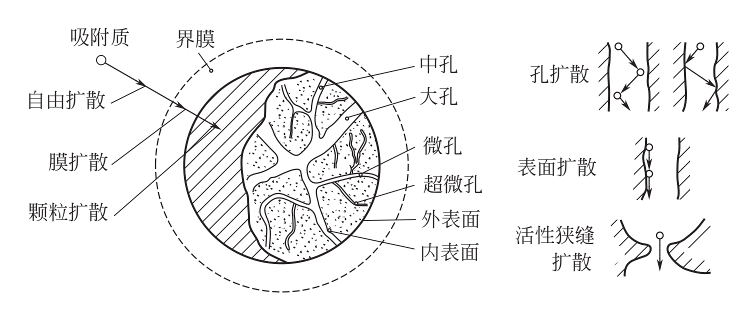


图 3-9 活性炭孔结构及吸附质扩散过程

$$\rho_{\mathrm{b}} \frac{\partial q}{\partial t}=k_{\mathrm{F}} a_{\mathrm{V}}(c-c^{*})=k_{\mathrm{S}} a_{\mathrm{V}}(q^{*}-q) \tag{3-7}$$

式中，q 为颗粒内部的平均吸附量，g/g；t 为时间，s；ρ_{b} 为固定床堆密度，$\mathrm{g/cm^3}$；k_{F} 为气相侧传质系数，cm/s；k_{S} 为固相侧传质系数，$\mathrm{g/(cm^2 \cdot s)}$；$a_{\mathrm{V}}$ 为固定床单位体积的颗粒外表面积，$\mathrm{cm^2/cm^3}$；c 为气相中吸附质的浓度，$\mathrm{g/cm^3}$；c^* 为与吸附量 q 相对应的吸附质平衡浓度；q^* 为与 c 成平衡时的吸附量。

颗粒外与颗粒表面的浓度差和颗粒表面与内部的吸附量之差，就是吸附质传质的推动力。吸附速度随着吸附质和吸附剂的种类不同而不同。

3.1.4.2 固定床吸附动态特性

在气体吸附分离的工业应用中，吸附过程是通过气体流过装填有吸附剂的设备（通常称为吸附塔/吸附器/吸附床）来实现的，常用的有固定床吸附器，移动床吸附器，流化床吸附器等。对于固定床，吸附剂在床层中固定不动，其具有结构简单、加工容易和操作灵活等优点，应用最为广泛，固定床吸附分离操作又是各种不同吸附分离工艺的基础，因此本章重点介绍固定床吸附器内的吸附过程。

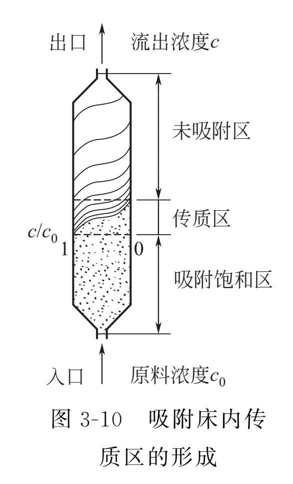


图 3-10 吸附床内传质区的形成

当含有吸附质的气体连续稳定地流过吸附床时，在出口端最初只有弱吸附组分（如低沸点气体）流出，而大部分强吸附组分（如有机蒸气）被吸附在床层的入口端。由于存在吸附剂颗粒内外表面的扩散阻力，吸附质不可能在床层的同一横截面消失，而是被逐渐吸附下来，它在气相中的浓度朝床层出口方向逐渐从大到小，形成了 S 形曲线，这种床层中吸附质浓度随时间和位置变化的曲线称为负荷曲线，形象地称为吸附波或吸附带或吸附前沿，传质主要在这段床层内进行，称为“传质区”（mass transfer zone，MTZ），如图 3-10所示。当最接近进口端的吸附剂在进料气体的条件下为吸附质饱和后，吸附质的传质区便向前移动，在吸附波后面的是吸附饱和区，此区内的吸附剂与吸附质已达到吸附平衡，即称为饱和区。在吸附波前面是未吸附区，吸附剂尚未吸附吸附质。从形成稳定的吸附波起，随着时间的推移，传质区逐渐地向出口方向移动。

从图 3-11 中可看到，当吸附波前端（即出口气体中允许吸附质的最高浓度）达到床层出口端，即到达此吸附过程的转效点（“break-through” point，或称为破过点或穿透点）c_3 之后，流出床层的气体中，吸附质的浓度开始迅速上升，此时应该停止吸附操作。

如果仍然继续进行吸附，气体中的吸附质就会越来越多地从吸附床中穿透出来，此时的气体如作为产品气已无工业应用价值，最终流出的是和入口浓度完全一样的气体，这时整个床层

的吸附剂完全和入口浓度相平衡。图 3-12 上方表示床层出口端流出气体中吸附质浓度随时间变化的曲线，称为转效曲线或穿透曲线或流出曲线。负荷曲线与转效曲线的形状成镜面的相似对称。

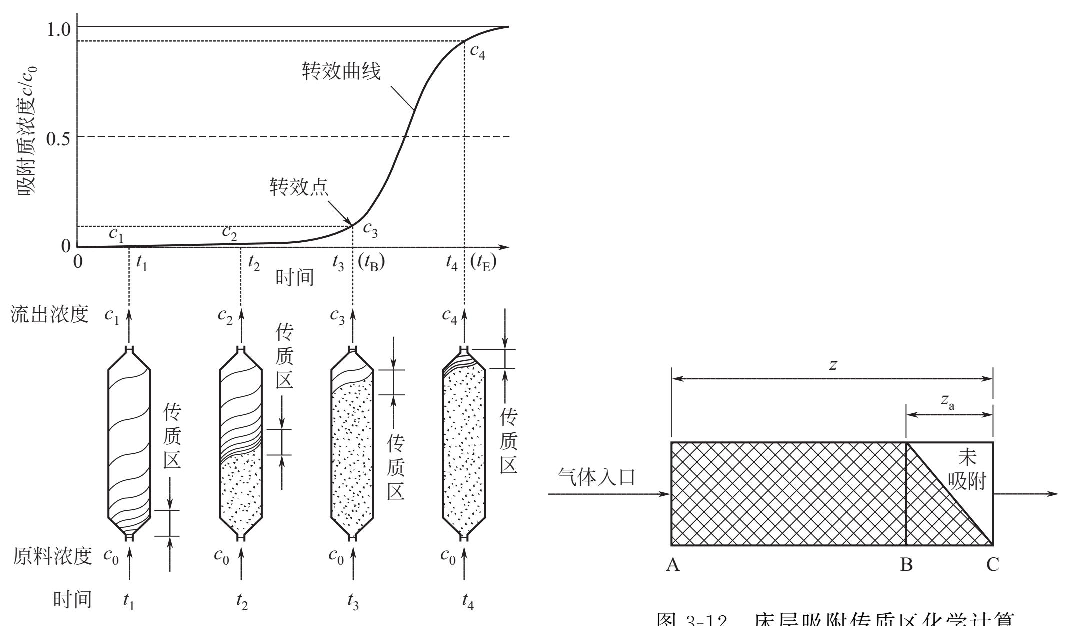


图 3-11 吸附过程的转效曲线

图 3-12 床层吸附传质区化学计算

当流出吸附床的产品气体中吸附质的浓度达到规定的转效浓度时，每单位质量吸附剂的吸附量称为转效吸附容量，也称为动态吸附容量。它总小于静吸附容量，这是由于相当于吸附传质区长度的一部分吸附剂不能达到饱和的缘故。动态吸附容量 q(g/g) 与吸附等温线上入口浓度 c_0(g/L) 所对应的平衡吸附容量 q_0(g/g)、传质区长度 z_a(cm) 以及吸附层高 z(cm) 的关系可以用下式来求出[12]：

$$q=q_0[S\rho_b(z-z_a)+S\rho_b(1-f_m)z_a]/(S\rho_b z)=q_0(1-f_m z_a/z) \quad (3\text{-}8)$$

式中，S 为吸附塔的截面积，cm^2；ρ_b 为吸附剂的堆密度，g/cm^3；f_m 为传质区内未吸附部分的分数。

未被利用的吸附剂所占传质区的比例 f_m 的值取决于负荷曲线的形状，其数值为 0～1，多在 0.35～0.65 的范围内变化，通常接近于 0.5。当 f_m 为 0.5 时公式(3-8) 可表示为：

$$q=q_0(1-z_a/2z) \quad (3\text{-}9)$$

公式(3-9) 的关系如图 3-12 所示，其中斜线阴影部分就是动态吸附容量 q，没有被斜线覆盖的面积即为未被利用的吸附剂的面积。

另外，根据物料平衡：

$$wSc_0\Delta t=\rho_b S z_a q_0$$

式中，w 为标准状态下的空塔速度，cm/s；Δt 为 t_E-t_B，s；t_B 为转效点出现的时间，s，以 $c=c_0\times0.05$ 为准；c_0，c 分别为原料浓度和出口浓度，g/L；t_E 为床层饱和点出现的时间，s，以 $c=c_0\times0.95$ 为准；

则

$$w\Delta t=\rho_b z_a q_0/c_0=\beta\rho_b z_a$$

式中，β 为吸附系数，令 $\beta=q_0/c_0$ (L/g 吸附剂)。

故 $$z_a = w/(\beta \rho_b) \times \Delta t = U\Delta t \tag{3-10}$$

式中，U 为吸附波的移动速度，cm/s，令 $U=w/(\beta \rho_b)$；而 $\beta \rho_b$ 则相当于单位体积吸附剂能够处理的流体体积的理论值，其单位为 L 流体/L 吸附剂。

因此，传质区长度 z_a 可以通过测定转效时间和饱和时间，用上面简单的方法估算[13]。又

$$t_B = (z - z_a)/U + z_a f_m/U = [z - (1 - f_m) z_a]/U$$

当 $c/c_0 = 0.5$ 时，正处于转效曲线的中心对称浓度位置（见图 3-12），此时 $f_m = 0.5$，则

$$t_B = (z - 0.5z_a)/U$$

故

$$z = Ut_B + 0.5z_a$$

$$z_a = 2(z - Ut_B) \tag{3-11}$$

在理想状态下，吸附剂完全没有传质阻力，即吸附速度无限大时，吸附负荷曲线成直角（即与径向平行），传质区消失，这在实际中是不存在的。在实际条件下，其形状或长度（z_a）与床层长度（z）无关，而与吸附剂种类、吸附剂的颗粒尺寸、气体的性质、气体的流速、进入床层的气体中吸附质的浓度、吸附温度和压力等有关。简言之，它取决于吸附等温线的性质以及床层内和颗粒内的各个传递的过程。根据数学模型的分析，对于类型Ⅰ的有利的吸附等温线系统，吸附波在移动过程中其高浓度部分比低浓度部分移动得快，这样使其形状自行变陡，其长度缩短，但是同时又受到传质阻力、浓度的轴向扩散和吸附热的影响，在经过一定长度的床层后，其波形不再进一步变陡，成稳定的形状向前移动；而对于类型Ⅱ的不利的吸附等温线系统，其吸附波的低浓度部分比高浓度部分移动得快，这样使吸附波的形状变得更分散和更宽；而线性的等温线则不会引起波形的改变。研究证明在确定转效（穿透）行为中，平衡等温线的控制重要性超过了动力学和流体力学的因素[14]，换言之，吸附剂和吸附质之间的相互作用是影响波形的主要因素。人们希望波形能尽量接近直角（陡峭的吸附波的形状），对于已经确定的气固系统，快的传质动力学性质或是快的扩散速度，将有利于形成短的或是陡峭的波形，而慢的动力学性质将导致长的或是宽的波形。在动力学状态不好的情况下，孔扩散阻力大，使吸附速度缓慢，当吸附操作开始不久，流出的气体中就会有吸附质提前穿透，浓度随着时间的延长很慢的增加，要经过很久才达到终值。由于气体分离过程只能允许极低的转效浓度，所以，吸附质慢的扩散速度极为不利，在这种情况下，只有增加吸附剂或是降低单位吸附剂的处理能力，才能弥补这种不利的影响。

对于多组分吸附的吸附波就比较复杂，以二元组分 A 和 B（组分 A 比 B 易被吸附）的混合气为例，图 3-13(a) 表示在某个瞬间床层的负荷曲线；图 3-13(b) 表示床层出口处的转效曲线。

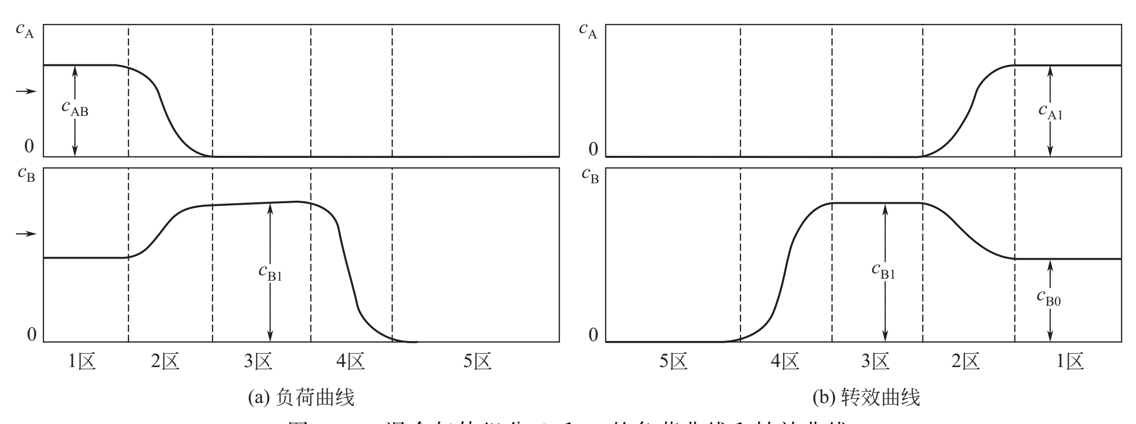


图 3-13　混合气体组分 A 和 B 的负荷曲线和转效曲线

在图 3-13(a) 中，床层入口处的 1 区是组分 A、B 的饱和区，组分的浓度和原料混合气相同；2 区是传质区，在此强吸附组分 A 被吸附剂吸附，同时把该区域已吸附的组分 B 给置换出来，致使气相中弱吸附组分 B 的浓度增加（其浓度超过它在原料气中的浓度）；3 区是组分 B 的饱和区，组分 B 与吸附相在新的浓度下处于平衡状态；4 区是组分 B 的传质区，组分 B 在此被吸附，从气相中分离出来；5 区是未吸附区，仍具有进一步吸附气体的能力。图 3-13(b) 是表示了床层完全饱和所用的时间的转效曲线，与图 3-13(a) 中的负荷曲线成镜面对称。组分间的置换与被置换是多组分和单组分的不同之处，对于二元组分，弱吸附组分的曲线只有一段上凸的曲线，对于三元组分，最弱的吸附组分会有两段上凸的曲线，对于多元组分则依此类推，而最强的吸附组分的曲线与单组分曲线相同。上凸的曲线表示了气体在新的浓度下的平衡状态，其吸附量高于 1 区的相应吸附量，对整个吸附过程来说是有利的。最强吸附质组分的吸附波最陡，而最弱的吸附质组分则最宽。图 3-14 是甲烷、氮和氢三元混合物中甲烷和氮在碳分子筛上的转效曲线[15]。

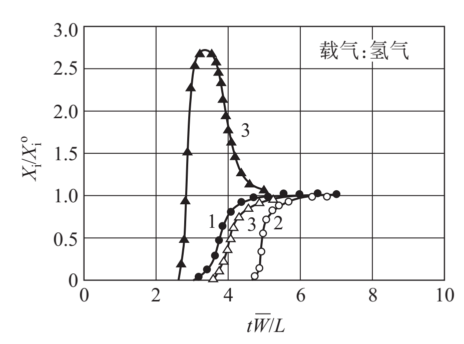


图 3-14 甲烷和氮在碳分子筛 KA3 上的转效曲线

曲线	CH_4	N_2	p/MPa	$X^o_{CH_4}$	$X^o_{N_2}$	$\overline{W}$/(cm/s)
1		●	3.12	—	0.096	0.20
2	○		3.08	0.314	—	0.20
3	△	▲	3.03	0.281	0.10	0.20

p——吸附压力；

X_i^o，X_i——各组分在原料气中和在线测定的摩尔分数；

$\overline{W}$——空塔线速度；L——柱长，m；t——时间，s

由图中可见当甲烷和氮单独存在时，由于甲烷的吸附能力比氮强，其转效时间比氮迟，曲线也比较陡。当甲烷和氮同时存在时，其转效曲线都比它们单独存在时提前转效，而氮的转效曲线有个高峰，其原因：一是此时气相中没有甲烷，氮的摩尔分数相应提高；二是甲烷把氮置换出来的共同作用。

3.2 吸　附　剂

吸附分离技术是建立在吸附剂性质的基础之上，可以说由于吸附剂的开发和新用途的出现，才使吸附分离技术能有广阔的应用领域。作为工业用吸附剂应具有大的吸附容量，还应具有高的选择性、能将吸附质降至很低的浓度、可再生重复使用、良好的动力学性质、化学惰性、热稳定性、耐磨性和成本低廉货源充足等特点，因为，这些特点最终都会直接影响到气体分离装置的投资费用和生产成本。气体分离常用的吸附剂有活性炭、活性氧化铝、硅胶、分子筛和碳分子筛等。

3.2.1 特性参数

① 比表面积（S_p）是指单位质量吸附剂所具有的表面积，m^2/g。

② 颗粒体积（V_L）是指单个颗粒的体积，由固体（骨架）的体积（V_s）和孔体积 V_p 组成，即 $V_L=V_s+V_p$。

③ 孔体积（V_p）是指单位质量吸附剂中所有孔的体积，即颗粒中所有孔的体积，mL/g。

孔容积（V_k）又称孔隙容积，是指单位质量吸附剂中微孔的容积，mL/g。吸附剂的孔容大约是 0.1～1mL/g，它是用饱和吸附量推算出来的值，也就是能起吸附作用的那部分孔的体积，它不包括吸附剂中的粗孔。V_k 不一定等于 V_p，一般比 V_p 小，有的甚至小很多。只有像

沸石那样的孔径均一而且都是细孔的物质，V_k 才和 V_p 相等。

④ 空隙体积（V_b）是指固定床内颗粒间的空隙体积。

堆积体积（V_B）又称床层体积，是指吸附床中装填的吸附剂所占有的体积（包括所有颗粒体积和空隙体积），即 $V_B=\sum V_L+V_b$。

死空间体积（V）是指固定床内除吸附剂固体（骨架）以外的体积，m^3。

⑤ 孔隙率（ε_p）是指颗粒中的孔体积（V_p）与颗粒体积（V_L）之比，mL/mL 或%。$\varepsilon_p=1-\rho_p/\rho_t$。

空隙率（ε_b）是指固定床颗粒间的空隙体积（V_b）与其堆积体积（V_B）之比，%。$\varepsilon_b=1-\rho_b/\rho_p$。

总孔隙率（ε）是指孔隙率和空隙率之和。$\varepsilon=\varepsilon_p+\varepsilon_b$。

⑥ 密度　堆密度（ρ_b）又称堆积密度或充填密度，是指吸附剂堆积体积所具有的质量，g/mL 或 t/m^3。以 1g 吸附剂为基准，则 $\rho_b=1/V_B$。

假密度（ρ_p）又称颗粒密度或表观密度，是指整个颗粒的体积所具有的质量，g/mL 或 t/m^3。以 1g 吸附剂为基准，则 $\rho_p=1/V_L$。

真密度（ρ_t）又称固体密度或骨架密度，是指颗粒扣除孔体积后固体（骨架）的体积所具有的质量，g/mL 或 t/m^3。以 1g 吸附剂为基准，则 $\rho_t=1/V_s$。

堆密度（ρ_b）、假密度（ρ_p）和真密度（ρ_t）的关系：

$$\rho_p=\rho_t(1-\varepsilon_p) \tag{3-12}$$

$$\rho_b=\rho_p(1-\varepsilon_b)=\rho_t(1-\varepsilon_p)(1-\varepsilon_b) \tag{3-13}$$

⑦ 孔径　吸附剂中的孔按一定的尺寸大致可分为三种，半径在 0.4～1nm 的孔称为微孔；半径在 1～25nm 的称为中孔或过渡孔；25nm 以上的称为大孔。吸附主要发生在孔径几个纳米到几十个纳米的孔壁上。除了多孔晶体外，吸附剂中的孔径都是有分布的。对分子筛而言，其孔径是指组成其主晶穴的多元环（主晶孔）的尺寸，每一种分子筛的孔径都是相同的。

吸附分离对孔径分布的要求主要有两点：一是孔径不得小于所吸附的分子的尺寸；二是除分子筛外的吸附剂的孔径大小应该有一个合适的比例，以使气体分子在粒内的扩散过程顺畅。

⑧ 颗粒形状和尺寸　颗粒形状可分为粉状、无定形状、柱状（条状）和球状，气体分离常用的是后三种，以后两种为主。对于无定形状即不规则形状，其粒径可用当量直径表示之。吸附剂的颗粒直径一方面希望尽可能小，以增大外扩散传质表面，缩短粒内扩散的路程；另一方面又不希望床层的流动阻力过大，以致增加动力消耗。根据不同的工艺，其尺寸通常在 1～5mm 范围内。

通常，都要求颗粒尺寸均一，这样可使所有颗粒的内扩散时间相同，以达到总体的最大吸附效果。

⑨ 机械强度　有两种控制指标，即抗压强度（N/mm^2）和磨耗率（%）。以表示抗御运输和装填过程中吸附剂颗粒之间的碰撞、摩擦、耐压的能力，以及使用过程中气流对吸附剂的摩擦和冲刷能力。

3.2.2　常用吸附剂

3.2.2.1　硅胶（silica gel，SG）（参见第 3.7 节）

分子式是 $SiO_2\cdot nH_2O$，为无色透明或半透明的玻璃状刚性物质。其基本结构是由一些链状和网状形式的硅酸聚合物颗粒组成，其微粒尺寸约为几个到几十个纳米，这些聚合物内微粒

间的空隙和聚合物间的空隙一起构成了它的孔系统。硅胶的微孔孔径在2～20nm的范围，其孔容与微孔的形状和堆积的配位数有关。硅胶表面上约保留有5%（质量分数）的羟基，是其吸附活性中心，正是由于它的存在，使硅胶具有一定的极性。极性化合物如水、醇、醚、酮、酚、胺、吡啶等能与羟基生成氢键，吸附力很强，并随极性的增加而增强；极化率高的分子如芳香烃、不饱和烃等的吸附力次之；对饱和烃、环烷烃等的吸附力最弱。在温度200℃以上羟基会从硅胶表面脱除，所以硅胶的再生温度不能超过200℃。有些硅胶在制造过程中混入铝，就变成不透明，其颜色有点显出铝的乳白色或微黄色。硅胶主要分为细孔和粗孔两种，前者比表面积大，可达650～800m^2/g，主要用于气体分离。

硅胶是应用最广的干燥剂，它的主要用途是工业气体、空气的干燥和天然气的露点降低，也用于从混合气中脱除或回收CO_2，以及分离烷烃与烯烃、烷烃与芳烃。

3.2.2.2　活性氧化铝（activated alumina）

分子式是$Al_2O_3 \cdot nH_2O$（$0<n<0.8$），为白色多孔物质。它是由三水氧化铝经高温焙烧脱水而成，外形多为球状和柱状。因为三水氧化铝是一种多晶相物质，在不同温度处理下可获得不同晶格的氧化铝，稳定的晶体由于其表面积太小不能作为吸附剂。当焙烧温度低于600℃时，它将形成很大内部活性表面的过渡态晶体，可用于气体分离的晶体结构有χ-ρ型和γ型两种。其孔的形成是由许多很细小的原级微晶粒在表面力作用下，比较牢固地黏附在一起形成次级粒子，次级粒子内，原级微晶粒间的空隙和次级粒子间的空隙一起构成孔系统。其孔的大小及形状完全取决于粒子大小、形状及堆积方式。由于其表面存在有羟基活性中心和较高浓度的酸性点，因此是一种极性吸附剂。前者多用于气体干燥，其吸水容量在低水蒸气压力下，不如分子筛；在高水蒸气压力下，不如硅胶。但活性氧化铝与硅胶相比，耐热性耐水性好，便于多次再生，与分子筛相比，强度好，再生温度较低，价格较低，因此，它始终是工业上气体干燥剂的主要品种。χ-ρ型活性氧化铝也可用于石油气的脱硫、催化重整装置的氢气中脱除氯化氢以及含氟废气的净化，后者常用作催化剂的载体。

3.2.2.3　活性炭（activated carbon，AC）

它主要由80%～90%的碳组成，而其余的非碳组分是氧、氢、氮、硫和卤素等元素以及少量的灰分。其基本结构是由许多类似石墨晶粒以任意取向堆积在一起的微晶碳，通过活化过程使微晶间产生了许多形状不同、大小不一的孔隙而形成的多孔物质。非碳组分则大部分结合在碳网的边缘而形成表面化合物，其含量随原材料和制造条件的不同而有差异。顾名思义活性炭是一种经活化、有活性的炭，外观通常为黑色粉末状或颗粒状，后者又可分为柱形和无定形。其原料大致分为矿物性（如煤、沥青、石油焦）和植物性（如木炭、果壳）两大类，这些原料首先是破碎磨粉，加入适量黏合剂（如煤焦油）和水捏合成形并晾干，然后将它炭化，以除去大部分挥发物，在700～1000℃下通入水蒸气或二氧化碳或烟道气或空气等使炭活化，以扩大它的孔隙率和比表面积。活性炭是细孔结构发达、比表面积最大的吸附剂，可达650～1500m^2/g，储存甲烷的活性炭可达2000～4000m^2/g[16,17]，因此，有很高的吸附性能。

活性炭兼有物理吸附和化学吸附作用，其吸附特性主要取决于它的孔隙结构和表面化学结构。它的孔隙结构造成内部有很多微孔、中孔和大孔，形成发达的通道和巨大的吸附表面（见图3-10）。微孔所形成的表面积几乎占总表面积的95%，它是决定吸附性能的主要因素，中孔约占5%，大孔的表面积仅0.5～2m^2/g，而在作为催化剂载体时，载持物大都沉淀在大孔和中孔之中。不同的制造方法可使活性炭内表面具有以有机官能团形式存在的碱性或酸性表面氧化物，使其呈弱极性，具有疏水性和亲有机物的特点。对烃类及其衍生物有强的吸附能力，而

对不饱和烃类没有选择性。其吸附选择性随分子量的增加而增加，但是，随着压力的增加其选择性明显降低。由于它的上述特点，使活性炭在气体分离过程中是唯一不需要预先除去水蒸气的吸附剂，它能从被污染的潮湿空气中吸附无机硫、二氧化氮、氰化氢、氯、溴、汞蒸气、醇、醚、酮、酚、苯、吡啶、氯仿、汽油和多种细菌及病毒，而且能从污水中吸附成百种化学物质和细菌病毒，这是亲水性吸附剂所无法完成的，因此，它广泛应用于食品、医药、石油化工、国防和环境保护等领域。

3.2.2.4 沸石分子筛（zeolite molecular sieves，MS 或 ZMS）

沸石是含水的骨架型硅铝酸盐，根据来源不同，沸石有自然界生成的天然沸石和人工制造的合成沸石两种。天然沸石所含金属阳离子主要是 Na、Ca 及少量 Sr、Ba、Mg 等，人们最早发现它是在 1756 年，由于其中某些矿物在受到灼烧时，晶体内部的水被赶出而产生类似起泡沸腾的现象，故称之为沸石。随着对它的深入研究，发现其有可逆脱水作用而骨架结构的形状保持不变、其中的阳离子可被其它金属阳离子取代以及犹如筛子作用一样的吸附选择性等特性，最初把它们当作吸附干燥剂使用，以后还利用它们来分离大小不同的各种流体分子。目前，已知的天然沸石有 40 余种，以斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、毛沸石、片沸石、钙十字沸石的工业意义较大。随着应用范围不断扩大，天然沸石已不能满足工业上的大规模需求，到 20 世纪 40 年代末即开始合成出和沸石结构相似的化合物，20 世纪 50 年代中期，合成沸石首先在美国开始试生产，第一次的应用是作为脱水的干燥剂，对进入氦回收装置冷箱前的天然气进行干燥，随后很快推广到其它领域的气体干燥，并进一步应用到选择吸附分离的工业应用。1982 年美国联碳公司又首次成功合成磷酸铝沸石，迄今人们已合成出百余种，而在气体吸附分离中常用的只有 A 型、X 型、Y 型沸石和丝光沸石。我国于 1959 年首次人工合成 A、X、Y 型沸石，并于 1960 年投产，为各行各业提供了质优价廉的吸附剂产品。

合成沸石多为多孔的晶状硅铝酸盐，因为它有很多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴，其中含有水分子，若将它加热，把孔道和孔穴内的水赶出，就能起吸附剂的作用，直径比孔道小的分子能进入孔穴，直径比孔道大的分子则被拒之孔外，起着筛选分子的作用，故又俗称为分子筛。它基本的重复结构是通过共用氧原子联结的 SiO_2 和 AlO_2，构成硅氧（SiO_4）和铝氧（AlO_4）四面体的集合，形成中空晶穴多面体。晶穴之间通过多元环连通堆积成晶格，又形成一个三维结构的大晶穴称为晶胞，可为阳离子和水分子所占据，其化学通式为 $Me_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$，硅与铝的原子比≥1。多元环被称为主晶孔，像窗口一样，吸附质分子可以通过主晶孔进入具有吸附作用的晶胞。晶胞之间通过主晶孔相互连通，构成了四通八达的孔道。而三维空间都能相通的孔道称为三维孔道，A 型、X 型和 Y 型分子筛等均具有这种空间体系的孔道。还有具有二维孔道的如 ZSM-5 沸石，以及一维孔道的如丝光沸石。当合成沸石晶体粉末与黏合剂经挤压成型时，晶体微粒间形成大孔，这些大孔与晶粒自身的微孔构成了双分散二级孔结构，与硅胶和活性炭不同，其微孔结构正如由晶格所决定的那样是有规律的，因此不存在大小孔的分布问题。成型后的合成沸石因采用黏结剂的不同，其外观可以为浅灰色、浅黄色或粉红色的球形和柱形。

A 型分子筛的硅铝比为 1，其晶胞直径为 1.14nm，有效体积为 $0.76nm^3$，有六个八元环的主晶孔。这些主晶孔部分地受到决定其有效孔径的阳离子的阻碍，例如，钠型分子筛（称为 NaA 或 4A）的有效孔径约为 0.38nm，其化学通式为 $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$。钠阳离子可以被交换，如被钾离子取代，其有效孔径将减小到 0.30nm，被称为 3A 分子筛，其化学通式为 $K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$；如被钙离子取代，其有效孔径会增加到

0.43nm，被称为5A分子筛，其化学通式为 $Ca_5Na_2[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$，这样，较大的分子可以进入到晶胞的有效表面上而被吸附。

X型和Y型分子筛的硅铝比分别为1.0～1.5和1.5～3.0，它们具有与天然沸石——八面沸石相同的晶体结构，其晶胞直径为1.18nm。这些晶胞都具有大的主晶孔，其孔径为0.9～1nm，有效体积为 $0.85nm^3$，因此，像异丁烷那样的分子均可进入到晶胞中。X型分子筛又有两种，NaX型称为13X分子筛，其化学通式为 $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$；CaX型称为10X型分子筛，其化学通式为 $Ca_{40}Na_6[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$。A型和X型、Y型分子筛的晶体结构（晶胞）可见图3-15。

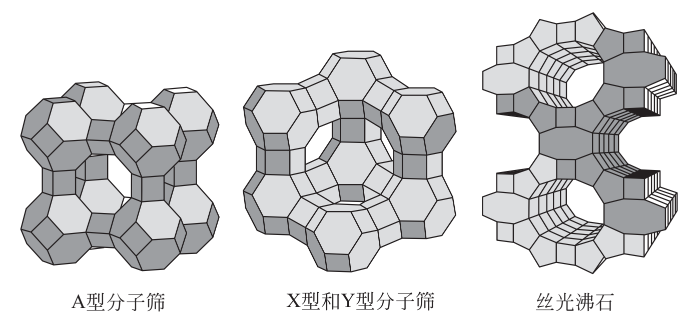


图3-15　A型、X型、Y型和丝光沸石的晶体结构

由于上述的硅、铝和氧的四面体中，硅原子是四价，故硅氧四面体呈中性，而铝原子是三价，所以铝氧四面体中有一个氧原子的价电子没有得到中和，Al-O-Si的网络式结构在铝的部位存在电子过剩，为了保持电中性，在铝原子附近必须结合钠离子等阳离子使其中和，其中阳离子给出一个强的局部正电场，吸引极性分子的负极中心，或通过静电诱导使可极化的分子极化。如图3-16所示[18]。极性越强的或越易被极化的分子，也就越易被分子筛吸附。

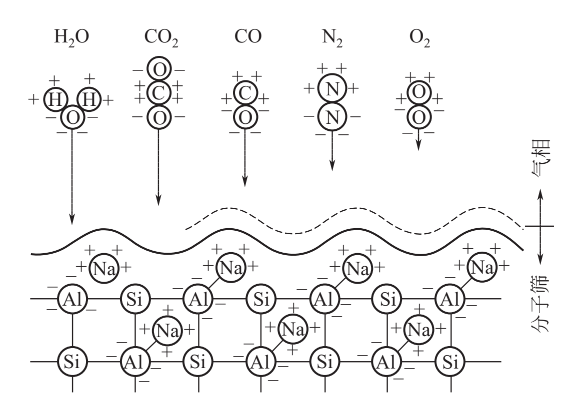


图3-16　分子筛表面的带电模型及吸附力的形成

丝光沸石（mordenite，MOR）的硅铝比约为5，化学通式为 $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O$。其结构中含有大量的五元环，这些五元环是成对地联结在一起的，即相邻的两个五元环共用两个硅（铝）氧四面体。它们又通过氧桥与另一对五元环联结，在相联的地方形成四元环，继续这样的联结，就可以围成八元环和十二元环。许多层这样的联结重叠在一起，在晶体中形成了许多互相平行而有一定程度扭曲的椭圆形孔道。由十二元环组成的孔道，是丝光沸石的主孔道，其长轴向直径为0.7nm，短轴向直径为0.58nm，有效直径约为0.4nm。在主通道之间是由八元环孔道相沟通，但因八元环的排列不很规则，孔径较小（约为0.28nm），一般分子不易通过，所以，丝光沸石吸附分子主要是在主孔道出入，因此，丝光沸石的孔道可认为是一维空间体系，如图3-15所示。当用盐酸处理丝光沸石时可将其转变为氢型，其化学通式为 $H_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]$，由于酸溶解了堵塞在孔道中的非晶态物质，减少了堆积缺陷，半径大的阳离子交换为半径小的阳离子，从而使孔径扩大并提高了吸附容量。还由于它具有更高的硅铝比，所以它比其它吸附剂具有更高的

热稳定性、抗水蒸气性能及耐酸性。

分子筛具有如下特点：

① 孔径均一的微孔只有比孔道小的分子才能进入晶胞而被吸附，因而具有筛分性能。

② 由于阳离子和带负电荷的硅铝骨架所构成的分子筛，本身是一种极性物质，因此，它是强极性吸附剂，对极性分子特别是对水和不饱和有机物具有很强的亲和力。

③ 各种类型的分子筛都有一定的硅铝比范围，随其硅铝比的增加，极性逐渐减弱，当硅占支配地位时（Si/Al>10），呈疏水性。硅铝比高，则热稳定性、抗水蒸气和耐酸能力增强。

④ 由于晶胞内壁力场叠加的作用，使其吸附能力明显提高，即使在吸附质浓度很低的情况下，吸附容量仍然很大。

⑤ 通过对阳离子的交换，可以改变分子筛的吸附速度、吸附选择性和吸附容量，以适于某些特定的分离对象。

由于有如此多的特点，它广泛应用于气体干燥、分离和净化，遍于各个领域。

3.2.2.5　碳分子筛（carbon molecular sieves，CMS 或 MSC）

碳分子筛是一种碳质、非极性的吸附剂，黑色、表面充满微孔晶体的颗粒，其比表面积为 600～800m^2/g。是 20 世纪 70 年代初期，由位于德国埃森的矿业研究公司（Bergbau-Forschang GmbH，简称 B-F 公司）发明并开发成功的吸附剂新品种。其原料主要有煤及其衍生物、植物的坚果壳或核（如核桃壳、杏核等）和有机高分子聚合物（如萨冉树脂、酚醛树脂等）。制造方法主要有炭化法、炭沉积法和活化法。通常先将原料煤进行酸碱预处理，除去碱金属等杂质，再加热氧化、干馏除去挥发物、粉碎过筛、加入黏结剂（煤焦油或纸浆废液）调和成型，制成 ϕ2～4mm 的半成品颗粒，然后进行干燥、炭化，使之具有基本的孔结构，然后，用水蒸气或二氧化碳对其进行适度的活化，去裂化残余的挥发性物质，最终，进行烃处理，可以通过流化床或移动床的方式进行气相烃处理，或液相分批浸渍再热处理。烃处理是在 700～900℃温度下进行烃裂解反应，从而在原有大孔的孔口处沉积一薄层焦炭，形成如狭缝状的微孔（或者加入堵孔剂进行调孔），使其表面形成 0.4～0.9nm 的均匀微孔，最后再经活化处理制成碳分子筛。如果原料是有机高分子聚合物，则先将其固化，粉碎过筛，然后再加黏结剂成型、干燥、炭化、水蒸气活化及堵孔。该碳分子筛又称 $CMSN_2$，它的孔结构特征是超微孔和微孔所占比例非常高，其孔径分布如图 3-17 所示[18]。从图中可清晰地看出，与活性炭相比，碳分子筛孔半径分布频率最高的是在<1nm 范围，这正好是永久性气体的半径范围。

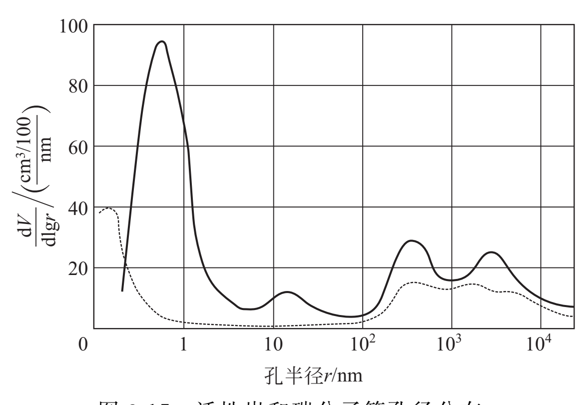


图 3-17　活性炭和碳分子筛孔径分布

┈┈ CMS；—— AC

虽然其吸附能力不如常规的活性炭，但是它犹如分子筛一样，不仅可阻止大分子进入活性表面，而且能使得不同直径分子在微孔中的扩散速率不同而使其选择性提高，达到气体分离的目的。适用于动力学分离机理的气体分离过程，例如变压吸附工艺从空气中提取氮气、甲烷和二氧化碳混合气的分离[19,20]、丙烷和丙烯的分离[21]和从乙烯、二氧化碳混合气中提取乙烯[22]。如果将炭化后的半成品不经调孔，而是直接用蒸汽轻度活化，则可制成用于分离氢气

的碳分子筛，该碳分子筛又称 $CMSH_2$，其性能类似活性炭。碳分子筛的亲水性比分子筛弱，因此，在处理一些湿度较高的气体场合，它可以代替分子筛。

3.2.2.6　活性碳纤维（activated carbon fiber，ACF）

活性碳纤维是由高度择优取向和多晶结构的纤维状高聚物组成，是纤维状活性体。它是随着研制碳纤维工业发展起来的一种新型碳材料。20世纪60年代初在高性能碳纤维基础上研制出活性碳纤维，20世纪70年代逐渐开始工业化，日本是ACF第一生产大国。ACF是以木质素、纤维素、酚醛纤维、聚丙烯纤维和沥青纤维等有机纤维为原料，经预处理、炭化和活化制得。根据原丝不同其单根纤维直径一般为10～13μm，具有微孔结构，孔隙直接开口在纤维表面，如图3-18所示[23]，是超微粒子、表面不规则的构造和极狭小空间的组合。微孔体积约占总孔体积的90%，其微孔直径大部分在1nm左右，比表面积可达600～2000m^2/g。它与活性碳相比其特点是具有更大的外表面积（是后者的10～100倍）和孔径小分布窄、更短的扩散路径和堆密度小（约是后者的1/10），因此，其吸附容量更大（对有机蒸气的吸附容量约是后者的1.5～10倍）、吸附脱附速度更快、阻力小，特别适于对低浓度有机物的吸附。在使用中可将ACF制成丝束（由数万根单丝组成），根据用途的不同可制成毛毡状、布料状、纸片状、蜂窝状等。其不足之处是价格高（约为活性炭的10倍以上），还需进一步改善ACF的表面结构和性能使之适合应用要求，以开发出更多的应用领域。

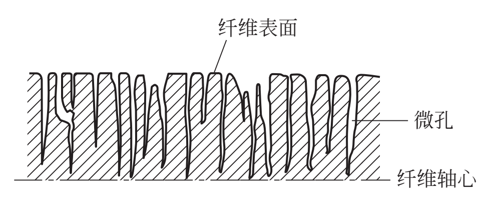


图3-18　活性碳纤维的微孔结构模型

3.2.2.7　浸渍活性炭（impregnated activated carbon）

浸渍活性炭是一种化学物质均匀分布在活性炭内表面的炭质吸附剂。它能改进活性炭的现有性质，并具有化学物质与炭之间的协同作用。在普通活性炭无法有效脱除某些特定杂质的场合（例如硫化氢、汞和氨），通过在活性炭上浸渍合适的化学物质，就能在很大程度上提高活性炭的吸附容量和脱除效率，促使其低成本地从气体混合物中脱除这些杂质。活性炭本身有一定的催化氧化有机和无机化合物能力，而浸渍活性炭能促进这种催化氧化作用，例如，作为促进剂，浸渍了碘化钾的活性炭已经用于催化硫化氢使其氧化成单质硫。又如，在常温下硫和汞不能转化成硫化汞，然而，如果硫被分布到活性炭的内表面，则在常温下就能反应，从而从气体中脱除汞。浸渍活性炭能提高对特定分子的选择性和吸附能力，因此广泛用于气体净化，民用、军用气体保护和催化领域。其孔径分布、化学组分、浸渍量以及其在孔系统中的分布对它的使用性能起着十分重要的作用。浸渍活性炭的价格相对较高，并且不能再生。表3-1为常用浸渍活性炭的品种、浸渍量和应用领域[24]。其它吸附剂也可以通过浸渍的方法使其某方面性能得到改良。

3.2.2.8　合成聚合物（synthetie polymers）

聚合物吸附剂是由交联长链聚合物构成，通常是苯乙烯/二乙烯基苯的共聚物，具有种种官能团。它是一种比表面积超过1000m^2/g的刚性微孔结构的聚合物材料，灰分小于0.01%（质量分数）。能用热空气、热氮、蒸汽间接加热再生，其解吸速度比活性炭快。由于其吸水性比水差，能处理相对湿度>50%的气流。主要用于吸附有机组分，如丙酮、醛类和能在活性炭表面发生各种化学反应的活性单体。影响其使用的主要因素是价格，因为它比活性炭和分子筛更贵。

3.2.3　物理性质

常用吸附剂的常用物理性质见表3-2。

表 3-1　常用浸渍活性炭的品种、浸渍量和应用领域

浸渍物		气体净化和环保应用
化学物质	浸渍量(质量分数)/%	
硫酸	2～25	NH_3、胺、Hg
磷酸	10～30	NH_3、胺
碳酸钾	10～20	酸性气体(HCl、HF、SO_2、H_2S、NO_2),CS_2
氧化铁	10	H_2S、COS、硫醇
碘化钾	1～5	H_2S、Hg、PH_3、AsH_3、放射性气体/放射性甲基碘
三亚乙基二胺(TEDA)	2～5	放射性气体/放射性甲基碘
硫	10～20	Hg
高锰酸钾	5	从缺氧气体中脱除 H_2S
氧化锰(Ⅳ)		乙醛
银	0.1～3	磷化氢、三氯化砷
氧化锌	10	氰化氢
铬-铜-银盐	10～20	民用、军用气体保护、光气、氯气、三氯化砷、氯化苦、沙林和其它神经性气体

表 3-2　常用吸附剂的常用物理性质

物理性质	硅胶	活性氧化铝	活性炭	分子筛
堆密度/(g/cm^3)	0.40～0.80	0.5～1.0	0.35～0.6	0.6～0.8
假密度/(g/cm^3)	0.7～1.3	0.8～1.9	0.6～1.0	0.9～1.3
真密度/(g/cm^3)	2.1～2.3	2.6～3.3	1.6～2.2	2.0～2.5
比表面积/(m^2/g)	200～800	100～350	600～1500	400～750
平均孔径/nm	1～14	4～12	1.2～5	0.3/0.4/0.5/0.8/1
空隙率/%	40～50	40～50	0.33～0.55	0.30～0.4
比热容/[kJ/(kg·K)]	0.92	0.88～1.0	0.84～1.3	0.84～0.92
热导率/[W/(m·K)]	0.14～0.2	0.11～0.13	0.1～0.2	0.13
抗压强度/(N/颗)　≥	15～98	30～130	—	25～60
磨耗率(质量分数)/%　≤	0.5～5	0.2～1	5～10	0.2～0.5
常用再生温度/℃	150～180	180～250	120～150	220～350
有机物吸附量	中	小	大	中
分子大小的吸附选择性	弱	弱	弱	强
饱和与否的吸附选择性	一般	弱	弱	强
极性的吸附选择性	一般	弱	弱	强

注：表中数据只是综合性的，由于原料、品种、颗粒形状、颗粒大小及供货商的不同，数据会有较大的差别，在具体使用时应该以产品样本为准。

3.3　吸附分离工艺

3.3.1　吸附分离程度的判别

从有利于分离的角度去考虑，如图 3-7 所示的二元混合气的吸附平衡曲线，就希望气相中的与吸附相中的摩尔分数相差尽可能大一些。这里引用分离因子 α_{ij} 这个相对选择性的概念，通过公式来判别某种吸附剂对它们分离的难易程度，或称为吸附选择性，以便更好地选择吸附剂去更有效的分离它们。分离因子 α_{ij} =吸附相中气体组成之比/气相中气体组成之比，对于二元组分可用公式(3-14）表示：

$$\alpha_{ij}=\frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \tag{3-14}$$

式中，α_{ij} 为组分 i 相对于组分 j 的相对选择性或称为分离因子、分离系数；x_i，y_i 各自

代表组分 i 在吸附相和气相中的平衡摩尔分数。通常，下标 i 代表较强的吸附质，这意味着 $\alpha_{ij}>1$，但有些体系在特殊的温度压力亦会像气液平衡一样，形成吸附共沸物（$\alpha_{ij}=1$），如硅胶或活性炭在低温下吸附 N_2-Ar 混合气，因此，α_{ij} 的值是在 1 至无穷大之间变化。尽管分离因子和蒸馏中的相对挥发度的表达式相似，但它们之间没有定量关系，对于给定的二元组分，相对挥发度是一定的，而分离因子由于吸附剂的不同其变化很大。分离因子通常随温度也随组分而变化，选择适当的工况使分离因子达到最大程度是工艺设计要考虑的主要问题。公式(3-14）也可以引申至任一个组分：

$$\alpha_{ij}=\alpha_{ik}\alpha_{kj}, \alpha_{ij}=\frac{1}{\alpha_{ij}} \tag{3-15}$$

在这里要注意的是，在参阅其它文献时，对于公式(3-14）中 x_i、y_i 所赋予的含义不尽相同。测定气相浓度容易，而测定吸附相的浓度就较困难，对于一个理想的 Langmuir 吸附平衡系统，一个可供选择的分离因子计算公式(3-16）可以粗略地相等于公式(3-14)[25]：

$$\alpha'_{ij}=A_i/A_j \tag{3-16}$$

式中，A_i 和 A_j 是组分 i 和 j 的亨利系数，与亨利系数相关联的好处是在给定温度下它们是常数，使用方便。从表 3-3[26] 可以看出，用亨利系数计算的 α' 与实验测得的 α 基本上相同。

表 3-3　CO_2、N_2 和 CH_4 在硅胶上的亨利系数 A 以及分离系数 α' 和 α

温度/K	$A/[10^{-6}mol/(kg \cdot Pa)]$			α'			α		
	CO_2	N_2	CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	CH_4/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	CH_4/N_2
273	85.0	4.97	17.0	17.04	4.99	3.43	约 20	3.5	3.5
283	58.8	4.43	13.4	13.29	4.38	3.04		3.0	2.8
298	35.7	3.78	9.68	9.44	3.69	2.69		2.7	2.7
323	16.9	2.99	6.01	5.65	2.81	2.01		2.5	2.2
343	10.3	2.54	4.31	4.04	2.38	1.69	约 4	2.0	—

模拟研究表明[27]，为了使吸附过程更为经济，允许的最小分离因子约为 3；当分离因子小于 2 时，分离变得困难。分离因子也取决于压力，因为，对于混合气体的吸附平衡，降低压力有利于强吸附组分，换言之，α_{ij} 值将增大。对于多元组分可以取其中的关键组分值。

3.3.2　吸附剂对气体的选择性

3.3.2.1　选择分离机理

由于吸附剂对气体的选择性，造成吸附相的组成与气相不一样，这种气相与吸附相在密度上和组成上的差别是吸附分离技术的基础。对一个具体分离对象，吸附分离工艺的选择与选择的吸附剂及其分离机理密切相关，选择吸附剂首先要了解吸附剂本身的物理化学结构（例如孔的大小及分布、比表面积、化学成分和表面性质）和吸附质的物化性质（例如极性、沸点、分子量、分子大小、烃类的饱和与否、浓度高低及分离要求等)，在已经应用的吸附分离技术中可看出，吸附剂是通过三个方面的特性来对气体进行选择：①位阻效应，即吸附剂内表面微孔的几何尺寸只允许分子直径比它小的，并具有适当形状的分子才能扩散进入吸附剂微孔内，而其它分子都被阻挡在外，例如，正构烷烃与异构烷烃在分子筛上的分离是依赖于分子结构的不同；②动力学分离，是借助于不同分子在吸附剂中的扩散速率的差异而实现分离的，例如，用碳分子筛分离空气是依赖于分子扩散速度的不同；③平衡分离，是依据不同组分间的平衡吸附容量的差异进行分离。大多数吸附分离过程都取决于混合物的平衡分离而得以实现。根据吸附剂的以上特性，可以形成不同的分离工艺，这将在后面的章节加以叙述。

3.3.2.2 吸附剂与吸附质之间的相互作用对选择性的影响

就平衡分离特性而言，同一种吸附剂吸附不同吸附质的能力不相同，而同一种吸附质在不同吸附剂上被吸附的能力也不相同，这就构成了选择吸附的基础。吸附的机理非常复杂，主要是涉及吸附剂与吸附质之间的相互作用力，有一个普遍规律，即吸附能力随吸附质的沸点和临界温度的增高或相对分子质量的增加而增大。换言之，越易冷凝成液态的气体，其分子间作用力就越大，由于色散作用它们比只有冷却至低温才液化的气体更易被吸附，表 3-4 示出了一些气体的性质及其在非极性吸附剂活性炭上的吸附性能[9,28~30]。极性吸附剂的分子筛也一样，对正构烷烃、正构醇类的吸附能力随它们沸点的增高也就是碳原子数目的增加而增大。其原因是随着相对分子质量增大，吸附质分子的极化率（分子中电子云在外电场作用下变形能力的度量）增大，而使诱导力和色散力增强，不仅使沸点增高，而且更易被吸附。

表 3-4 一些气体的性质及其在活性炭上的吸附性能

气体	吸附量(15℃)/(mL/g)	沸点/℃	临界温度/℃	分子量	分子直径/nm	极性与否
光气	440	8.3	182	98.9	—	极性
二氧化硫	380	−10.0	157.5	64.0	—	极性
氯甲烷	277	−24.1	143.1	50.5	—	极性
氨	181	−33.3	132.3	17.0	0.365(0.36)	极性
硫化氢	99	−61.8	100.4	34.0	0.37	极性
氯化氢	72	−83.7	51.4	36.5	—	极性
氧化亚氮	54	−88.7	36.5	44.0	—	极性
乙炔	49	−83.5	36	26.0	0.24	非极性
二氧化碳	48	−78.5	31.0	44.0	0.28	非极性
甲烷	10	−161.5	−82.1	16.0	0.40(0.42)	非极性
一氧化碳	9	−192.0	−140	28.0	0.28	极性
氧	8	−183.0	−118.4	32.0	0.28	非极性
氮	8	−195.8	−147.0	28.0	0.40(0.30)	非极性
氢	5	−252.8	−239.9	2.0	0.24	非极性

另外，气体分子的极性与否也影响到吸附剂的选择性，例如，对于 CO 和 CH_4 分子，CO 的沸点比 CH_4 低，它们在活性炭上的吸附容量 CO 小于 CH_4，但 CO 是极性分子，而 CH_4 是非极性分子，在分子筛上 CO 的吸附容量就大于 CH_4，如图 3-3 所示。又如 N_2 和 O_2 都是低沸点的非极性分子，N_2 的沸点比 O_2 低，在常温条件下，它们在活性炭上的吸附容量很接近，然而，由于 N_2 分子的四偶极矩（有的分子具有两个以上的电荷中心，从整个分子来说，偶极矩为零，但局部仍带极性，为了度量这种极性，定义为四偶极矩，又称为四极矩）比 O_2 大，因而，在分子筛上 N_2 的吸附容量就明显大于 O_2。同样，可被极化的分子和极性吸附剂如分子筛及硅胶之间具有强的亲和力，特别对于烃类吸附质，相同碳原子数目的烃类，不饱和烃类比饱和烃类吸附能力大，不饱和度越大，吸附也越强。因为不饱和度越大极化率就越大，例如，对于 C_2H_4 和 C_2H_6 分子，虽然前者的沸点（−103.72℃）低于后者（−88.61℃），前者的相对分子质量（28.05）小于后者（30.07），但吸附容量却都大于后者，如图 3-3、图 3-4 所示，然而它们在活性炭上却是 C_2H_6 大于 C_2H_4。也有些和上面情况不同的例子，像 C_2H_6 和 CO 分子，C_2H_6 是非极性分子，CO 是极性分子，C_2H_6 的沸点比 CO 高得多，而在分子筛和活性炭上的吸附能力均是 C_2H_6 大于 CO。又如，吸附热的大小也反映了吸附剂与吸附质相互作用力的大小，C_2H_6 在 NaY 分子筛上吸附热低于 NaX，因为 NaY 分子筛的阳离子密度小，只有较小的极化能，而相应的 C_2H_6 在极性较弱的硅胶上的吸附热反而稍大于 NaY，因为硅

胶微孔孔径尺寸与 C_2H_6 相近，使其孔壁四周紧贴着 C_2H_6 分子，产生吸附力的重叠，吸附势显著增强，这样硅胶就有较强的色散力。综上所述，极性和非极性吸附剂与吸附质之间的相互作用力主要涉及到的色散力、静电力和诱导力，它们各自对吸附的影响程度有时很不相同，有时是色散力起主要作用而有时是静电力起主要作用。

除了上述的物理吸附作用力外，还有一种是弱化学作用力，可分为两种：一种是同类分子间的化学作用称为缔合；另一种是不同分子间的化学作用称为配合，其力的本性主要是氢键和电荷转移两种。例如，负载有 Cu^+ 的吸附剂吸附 CO 和 C_2H_4 是因为在吸附剂上 Cu^+ 和它们生成配合物，使它比不负载有 Cu^+ 的吸附剂对 CO 和 C_2H_4 更具选择性；活性炭吸附 H_2S，首先是活性炭表面化学吸附 O_2，形成作为催化中心的表面氧化物，这一步极易进行，然后是气体中的 H_2S 分子与化学吸附的 O_2 发生化学反应生成单质硫。

下面是活性炭、分子筛、硅胶和炭分子筛对常见的数种分子的吸附强弱顺序：

活性炭：$H_2S>C_3H_8>C_2H_6>C_2H_4>CO_2>CH_4>CO>N_2>O_2>Ar>H_2$

分子筛：$H_2O>NH_3>H_2S>SO_2>CO_2>C_2H_4>C_2H_6>CO>CH_4>N_2>O_2>Ar>H_2$

硅胶：$C_3H_8>C_2H_2>CO_2>C_2H_4>C_2H_6>CH_4>CO>N_2>O_2>Ar>H_2$

活性氧化铝：$C_3H_8>C_2H_4>C_2H_6>CH_4$

碳分子筛（H_2）：$CO_2>CH_4>CO>N_2>O_2>H_2$

因此，对于已确定的应用，了解气体组分与分离有关的性质，去选择适用的吸附剂。例如，吸附质极性的大小、烃类的链长和饱和度以及分子尺寸、结构和浓度等。当吸附质在气相中浓度很低，或者说其蒸气压很低时，根据公式(3-5)，其吸附势 ε 就比较大，此时，就必须（需要）选择吸附力强的吸附剂如分子筛或微孔特别发达的椰子壳活性炭对其进行吸附。特别是对于有些分离困难的情况，气体的性质有时会显得很重要。同样，吸附剂的性质也不可忽视，例如分子筛的孔径、阳离子半径的大小、阳离子的密度、吸附剂的表面物理化学状态等，有的吸附剂表面存在很多表面官能团，它们能够成为吸附质的吸附中心，发生电荷转移型吸附，有时还发生化学反应。这些在以后的吸附应用叙述中都会涉及。

3.3.2.3　同种吸附剂结构对选择性的影响

对于同一种吸附剂，它们之间也有性质上的差异，例如，分子筛不仅取决于其有效孔径，也与其晶粒大小、所用的黏结剂性质有关，而活性炭还取决于它的孔径分布情况，如图 3-19 所示[31]，图中表示了两种不同的活性炭吸附乙烷所表现出不同吸附势分布的例子，在吸附容量 10%以下时，样品 A 相对于样品 B 而言随着容量的降低其吸附势趋于增大，说明它具有较高吸附势的孔径分布，较适于微量吸附质的吸附分离，反之，样品 B 属于较低吸附势的孔径分布，则较适于主体吸附分离。对于一个给定的应用，在有些情况下，为了达到最佳的吸附效果，可以同时使用两种或多种吸附剂，或者同一吸附剂的两种型号。

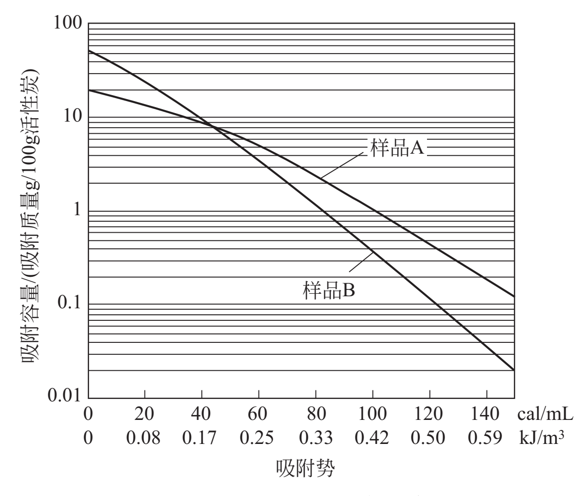


图 3-19　两种活性炭吸附乙烷的吸附势分布

开发一个吸附分离工艺，首先要对原料气的组成情况、分离对象特别是关键组分作出分

析，判断欲采用的分离机理，如果是吸附平衡分离型，那么，可以用公式(3-15）初选合适的吸附剂，通常还可以通过测定色谱保留时间的方法进行粗选，它除了提供快速和可靠的评估分离因子的方法外，其好处还在于能提供相关的吸附动力学信息[32,33]；如果是动力学分离型，通常只可能发生在碳分子筛和分子筛一类的吸附剂上，那么，其吸附剂的选择需要通过测定被分离组分在微孔和晶体内的扩散速率之比，以及扩散分子与微孔尺寸之比；如果是位阻效应型，主要发生在分子筛上，那么，除了要知道扩散分子与微孔尺寸之比，还要了解扩散分子的几何形状，例如烃类是直链、分枝还是环状，大分子则完全被排除在分子筛微孔之外。不同的吸附剂和工艺的结合也能实现相同的分离目的，但是，一个成功的气体分离工艺必然是最合适的吸附剂和工艺设计之间达到最好的结合。

3.3.3 吸附分离工艺的分类

所有的气体吸附分离工艺都是基于从混合气中选择吸附一种或多种组分，然后，或是回收未被吸附的弱吸附组分，或是回收被吸附的强吸附组分。当然，在有些情况下，这两类产品气体可同时被回收。在很多情况下，被选择吸附的组分常作为杂质组分，它在原料气中的浓度往往是选择分离工艺的重要因素，G. E. Keller 认为，可以把工业吸附过程分为主体分离［即必须吸附掉的量占流体的 10%（质量分数）或以上］和纯化［即必须吸附的量通常要比流体的 10%（质量分数）小得多］两个类别[34]。而 M. S. Ray 根据吸附质组分在进料气体中浓度的高低，将其分为三种类别[6]：一种为脱除杂质，例如，低浓度气体的脱除，其浓度为 2%（质量分数）或更低；另一种称为提纯或净化，其杂质浓度为 5%～20%（质量分数）；再一种则称为主体分离，该气体作为产品获得，其在原料气中的浓度为 20%～80%（质量分数）。总之，这种区分并没有明确的界线，其定性的意义大于定量。

吸附过程也是放热的过程，其释放的热量有时是不可忽视的，它通过两种方式表现出来，即加热吸附剂（包括容器在内）和随着未被吸附的气流带出床层。如果是主体分离，大部分吸附热保存在床层内并使吸附剂温度升高，导致吸附剂吸附容量的下降；如果吸附质在原料气中的浓度低于百分之几，大部分吸附热随气流离去，床层的温度基本上保持不变。

通常，气体吸附分离工艺根据吸附剂再生的方法和运行方式两个标准进行分类。

3.3.3.1 吸附剂再生方法分类

从平衡吸附容量可知吸附剂的吸附能力是有限的，当达到饱和（指达到转效点）时，无法再继续使用，要么丢弃，如防毒面具里的吸附剂；要么设法将吸附质从吸附剂里脱附出来，降低其平衡吸附量，使吸附剂能重复使用。对于使吸附剂恢复吸附性能使之能重复使用的过程称为再生，它也是工业上广泛使用且行之有效的方法。

再生操作的基本概念就是破坏吸附平衡，并使吸附剂表面的气体分子不断减少，直到理想的净态[35]。根据分子运动的统计学说，可以推导出单位时间内被吸附的分子，在给定条件下能从吸附剂表面脱附的分子个数（m）为：

$$m = AB\mathrm{e}^{-Q/(RT)} \tag{3-17}$$

式中，A 为比例常数；B 为已吸附的分子数；e 为自然对数的底；Q 为吸附热；R 为气体常数；T 为再生温度。

当气体分子解吸回到气流以后，由于分子运动，仍有机会重新吸附回到吸附剂活性表面，在单位时间内这一部分的分子数（n）为：

$$n = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{3-18}$$

式中，N 为阿弗伽德罗（Avogadro）常数；p 为该气体组分的分压；M 为该气体组分的分子量；T 为再生温度。

由公式(3-17）与式(3-18）可知：

① 再生的速度取决于 $m-n$ 的差值；

② 再生温度越高，m 值越大，n 值却相应减小，$m-n$ 的差值增大有利于分子的解吸；

③ Q 值越大，促使 m 值降低，说明吸附热大的分子不易解吸；

④ 气相中吸附质分子数越少，即 p 降低，n 值也相应降低，说明低分压有利于解吸；

⑤ 随着气体分子的脱附，B 值逐渐降低，m 值也相应降低，因而再生操作必须持续一定的时间，才能使 B 值降到最小值。

根据上述的概念，吸附剂再生的方法通常可分为以下四种：

① 加热再生法：如图 3-20 所示，T_1 为较低温度的吸附等温线，T_2 为较高温度的吸附等温线，吸附容量随温度升高而降低。通过对吸附剂的加热，例如温度从 T_1 升至 T_2，即从 A 点降至 B 点，吸附剂的吸附容量大幅度下降，其解吸的量为 Δq_1，从而使吸附剂获得再生。

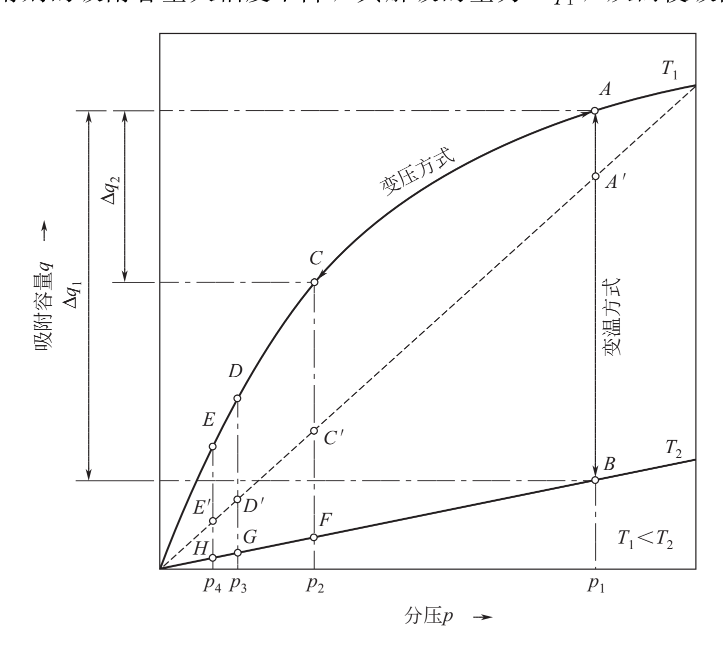


图 3-20　加温降压再生方式的吸附等温线

② 降压再生法：根据气体的吸附容量随压力降低而降低的规律，可以在实际上基本恒定的温度下（例如在 T_1 温度下），通过降低床层的总压力来降低吸附质在吸附剂上的分压力（例如分压力从 p_1 降至 p_2），以使吸附容量明显下降，即从 A 点降至 C 点，其解吸量为 Δq_2，从而实现吸附剂的再生。

③ 冲洗再生法：在不改变系统温度和总压力的情况下，借助于原料气中的弱吸附组分或吸附性很弱的惰性气冲洗床层以降低吸附质分压而实现吸附剂的再生，吸附剂再生的程度取决于冲洗气用量和其中杂质组分含量，换言之，取决于冲洗气中杂质组分的最终分压。

④ 置换再生法：用一种吸附力与吸附质相当的气体作为置换气体，在吸附剂上通过竞争吸附，把吸附质从吸附剂上置换下来而实现吸附剂的再生，其再生程度取决于置换气中杂质组分的最终分压。

表 3-5 列出了它们的优缺点。

表 3-5 再生方法的比较

再生方法	优点	缺点
加热	适合脱除强吸附组分； 小的温度变化能有大的吸附容量变化； 回收的解吸物可以是高浓度的	吸附剂容易热老化； 热损失意味着能量利用方面的效能差； 不适于快速循环故吸附剂利用率低
降压	适合脱除高浓度吸附组分； 能快速循环有效利用吸附剂	将压力降至很低，机械能比热能更贵； 回收的解吸物只能是低浓度的； 对于强吸附组分解吸较困难
冲洗	可在温度和总压不变的情况下操作	需要大量的冲洗气，故很少单独使用，常与其它再生方法组合使用
置换	适合脱除强吸附组分； 再生期间可避免裂解反应发生的风险； 可避免吸附剂的热老化	产品需要进一步分离和回收； 置换气体的选择较困难

无论采用何种再生方法破坏吸附平衡去恢复吸附表面，都需要做功消耗能量，为了能经济地实现气体的吸附分离，选择恰当的再生方法具有关键的意义。因为它对整个工艺的经济性可能起着决定性作用，其追求的目标是要在能耗尽可能小的情况下，把各种工艺过程中都无法消除的残余负荷维持在很低的程度上。例如，在吸附质对吸附剂的相互作用很大的情况下，降压后的残余负荷仍然较高，如图 3-20 中解吸压力为 p_2 时的 C 点，此时，解吸不取决于传质过程，而需要提供高的解吸能量，就得采用加热的方法，即残余负荷到达 B 点，能耗上去了但残余负荷大幅度降低了。如果，吸附质在某种吸附剂上能使在 T_1 温度时的吸附等温线如图 3-20 中的虚线所示（即近似线性的吸附等温线），虽然吸附容量有所降低（A'点），但它在吸附剂上通过降压就能获得显著的解吸（C'点或 D'、E'点），那么，就宜选用降压再生法。上述四种再生方法也通常在同一再生过程中组合使用，以实现再生的最佳化。变压加冲洗加变温的组合（如图中的 A—C—D—G—B—A）或变压加真空加变温的组合（如图中的 A—C—E—H—B—A）循环工艺能获得很低的残余负荷，是变温吸附工艺常用的再生方法；而变压加冲洗的组合（如图中的 A'—C'—D'—A'）或变压加抽真空的组合（如图中的 A'—C'—E'—A'）循环工艺，则是变压吸附工艺常用的再生方法。

3.3.3.2 运行方式分类

运行方式是指针对一个吸附塔而言原料气的供给是否连续，据此可分为连续和间歇两种运行方式，由此，涉及的工艺和吸附塔的结构也大不相同。在连续运行中，原料气连续不断地从下往上通过同一个床层，而吸附剂则在床层中从上至下连续不断的移动，与原料气逆向接触。吸附剂循环通过整个床层，并且，在循环移动中完成吸附剂的吸附和再生过程，相应的工艺有移动床工艺、流化床工艺和模拟移动床工艺。在间歇运行中，床层又可分为两种：一种是吸附剂在床层中固定不动的，称为固定床；另一种是吸附剂充填在床层中，当气体通过床层时，吸附剂是不断浮动的，称为流化床。由于间歇运行时原料气不能连续供给同一床层，换言之，每个床层运行必须执行吸附间歇、再生间歇，其操作状态是随时间而变化的，进行吸附—再生—吸附的循环过程，为了实现连续的进料和得到产品，在一个吸附装置中至少应设置两个吸附床或多床的系统，并定时切换操作，对装置的整体而言，其原料气输入及产品气的输出是连续的，并构成闭路的循环吸附分离工艺，相应的工艺有变温吸附工艺、变压吸附工艺、置换冲洗吸附工艺、参数泵吸附工艺、循环区域吸附工艺和色谱分离工艺。无论何种工艺，它们或是工艺操作步骤的重复循环、或是吸附剂的移动循环、或是气体进出口位置不断变化的循环、或是

载气的循环、或是操作参数的变化循环，故又统称它们为循环吸附分离工艺。

对于任何的吸附装置而言，选择适当的吸附-再生循环和运行方式十分重要，不同的再生循环其做功所消耗的能的形式也不同，根据吸附剂再生的方法，现已开发出多种过程循环和循环组合，在工业上应用最多的是固定床循环吸附工艺，而其中应用最广泛的是变温循环和变压循环，本节将对这两种循环吸附工艺及其应用作较详细的介绍。

3.4 变温吸附循环工艺及其应用

3.4.1 变温吸附工艺

变温吸附（temperature-swing adsorption，TSA）工艺：是基于加热与冲洗相结合再生的循环工艺，是最老的和最成熟的循环吸附工艺，图 3-21 是 TSA 循环工艺的原理示意图。典型的情况是吸附质在原料气中的浓度很低，仅为几个质量百分数或更低，在吸附期间床层温度接近于等温，大部分吸附热随气流带走。在再生期间床层被加热，通常采用热气体或水蒸气在低压下通过床层直接加热吸附剂，而不愿通过床壁或床内盘管间接加热吸附剂，因为前者的加热效果明显好于后者。提供这些热量是为了加热吸附剂（包括容器在内）和解吸吸附质所需的能量。热气体或水蒸气既是载热体又是冲洗气，它不仅将热量送入床层，还可以不断地将解吸出来的吸附质及时带出床层，提高解吸的效果。也有采用微波加热的方式。

热气体通常是采用吸附过程中弱吸附气体产品的一部分或是惰性气体或是空气作为再生用气体，其压力通常接近大气压力，经加热后输入床层，假如吸附压力较高，在再生时应先将床层压力降低。从图 3-21 可见，在一些情况下，解吸的吸附质通过冷却可以从流出床层的冲洗气流中冷凝下来，在这种工艺中吸附质就很容易被回收。除去冷凝物的气流，其吸附质的含量比原料气低得多，视需要可以加入到原料气中，或再循环用作再生气，或直接放空，或去焚烧。

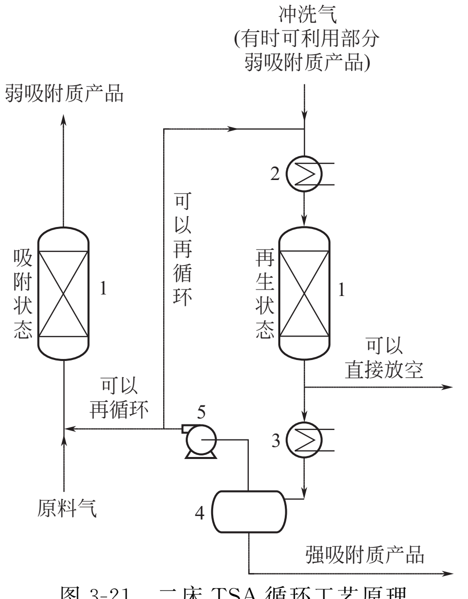


图 3-21 二床 TSA 循环工艺原理

1—吸附器；2—加热器；3—冷却器；4—分离器；5—鼓风机

因为加热和冷却过程都是很缓慢的，需要的时间通常为数小时到一天以上，因此，吸附时间必须等于或大于再生的时间，以保证在再生结束时，处于吸附状态的床层吸附质不致转效。由于这个特点，变温吸附工艺不能采用以吸附（扩散）速率为分离机理的吸附剂如碳分子筛（$CMSN_2$）；同样，如果吸附质在原料气中的浓度很高，为了使吸附阶段的时间能与再生的时间相匹配，就需要很大的吸附床或并列很多的床，从经济的角度看都是不利的，因此，这种循环较适用于含微量杂质的脱除和气体的提纯过程，或者通过降压及冲洗都无法获得较好解吸的场合。

固定床变温吸附工艺常用于气体干燥、原料气净化、废气中脱除或回收低浓度组分以及产品的最终精制等。变温吸附干燥气体在第 3.7 节（气体吸附干燥脱水工艺）中详细论述，其基本工艺过程、工艺步骤、设计原则、流程安排具有普遍性，因此，在这里仅列举一些其它应用领域的变温吸附工艺过程来补充上述的普遍性。

3.4.2 变温吸附应用

3.4.2.1 脱除或回收有机化合物

（1）脱除或回收低浓度挥发性有机化合物

挥发性有机化合物（volatile organic compounds，VOCs）存在于许多化工过程以及印刷业、汽车、航空业的喷涂等排放气中，它们大都有毒和有强烈气味。许多企业面对越来越严厉的环保法律，都努力去生产有竞争力的产品，并通过再循环和有效回收的方法以减少废气。治理这种废气有效控制 VOCs 浓度，吸附法是一个很好的方法，因为它可以相当彻底地净化废气，即可将 VOCs 浓度降低到很低的水平，特别是对于低浓度［低于 5000×10^{-6}（体积分数）］废气的净化，比用其它方法更具有优势。由于废气通常压力很低（接近大气压力），含有水分，VOCs 的分子都较大，所以，具有发达孔系统和疏水性的活性炭是最理想的吸附剂。图 3-22 是活性炭上苯、甲苯、甲醇和水的相对吸附容量与相对湿度的关系图[4]，从图中可看出苯、甲苯和甲醇的吸附等温线属于Ⅰ型，水蒸气的则属于Ⅴ型。在低的相对湿度下，活性炭对水的吸附量远比对非极性的苯、甲苯，极性较弱的甲醇的吸附量要小，因此，水的存在不会影响活性炭对 VOCs 的吸附。同样，表 3-6[17] 也表明了两种干湿不同的稀释烃类在活性炭上吸附容量相差并不大，而在同样的相对湿度下，大多数的极性吸附剂如分子筛、活性氧化铝和硅胶对烃类的吸附容量就要小得多。通常希望气体的相对湿度不超过70％，最好在 40％以下。

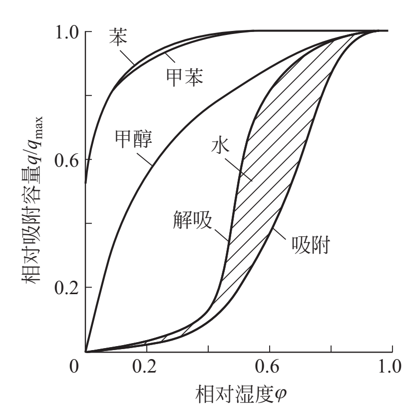


图 3-22 在 20℃下活性炭上苯、甲苯、甲醇和水的相对吸附量与相对湿度的关系

表 3-6 298K 下稀释烃类在 BPL 活性炭上的吸附

烃类	烃类分压/kPa	吸附容量/(mmol/g)		
		干气	湿气	相对湿度/％
正己烷	1.29×10^{-4}	0.82	0.50	74.9
	1.58×10^{-3}	1.47	1.03	79.3
	2.00×10^{-2}	2.12	1.99	78.0
丙酮	0.154	2.65	1.92	70.8
	1.275	4.20	3.63	76.0

用活性炭吸附 VOCs 时，其再生除了如同脱水的干燥剂用热惰性气体或热空气再生外，最常用的还是水蒸气。特别对于与水不互溶的 VOCs，经脱附、冷凝分离后能很方便地回收有机溶剂。在再生循环期间，低压蒸汽（稍微超过 100℃）通过活性炭床层 15～60min。首先使床层温度升至再生温度，并在过程中冷凝下来。其蒸汽冷凝热正好为吸附质提供脱附热，而其余的蒸汽则作为解吸蒸汽，以降低吸附质在蒸汽中的分压，并将脱附的 VOCs 带出系统，然后冷凝，以回收 VOCs。由于冷凝潜热的利用，使整个再生系统的费用远小于气体再生的费用。

图 3-23 是从工厂载气中吸附分离回收 VOCs 的双塔变温吸附装置流程图。原料气首先在冷却器 1 中将被冷却水冷至操作温度（通常为环境温度），必要时还需除尘，然后经鼓风机 2

压至其中正处于吸附阶段的吸附塔 3，床层的空塔线速度为 0.2～0.5m/s。净化气则从该塔顶输出排放至大气中。与此同时另一个吸附塔 3 则处于再生阶段，水蒸气从塔顶通入以解吸吸附质（气流空塔速度约为 0.15m/s），并将吸附质从塔底带出流到冷凝器 4 及过冷器 5，被冷却水冷凝，最终这个液体混合物流进重力分离器 6。由于吸附质不溶于水，它们根据密度不同而自然分层，然后从重力分离器 6 中分出吸附质和冷凝水。如果吸附质溶于水，那么，必须通过精馏的方法将它们分离，当然也就会增加额外的投资和成本。已脱附了 VOCs 的活性炭此时实际上已被水润湿，从图 3-22 中可看出在高相对湿度下，水的吸附不是表面覆盖过程，而是液体水填充于微孔的过程，水的解吸曲线是由于毛细管凝聚水的蒸发所形成的。因此，必须对活性炭进行干燥处理，以免影响下一步的 VOCs 吸附。接下来再生就是用热空气干燥活性炭床层，新鲜空气由鼓风机 7 送至加热器 8 被水蒸气间接加热后，逆着水蒸气再生床层的方向从下往上吹干床层（气流空塔速度为 0.3～1m/s），并从塔顶放空。然后床层再经冷空气冷却至环境温度，至此再生阶段全部完成，两个塔进行切换操作。如果，再生所需时间大于吸附时间，则应采用三个吸附塔并联操作（参见图 3-26）。

这类装置的处理能力可达 $100\times10^4\,m^3/h$，VOCs 在原料气中的浓度通常为 5～25g/m^3。净化后的气体中，VOCs 的浓度可降至几百毫克/立方米。对于一个典型的装置，每回收 1000kg VOCs，其消耗定额如下[36]：蒸汽 3～5t，冷却水 35～50m^3，电 35～250kW·h，活性炭 0.5～1kg。

当希望获得高的 VOCs 回收率时，可以将吸附塔串联操作。在这种流程中，典型的是采用四个吸附塔，在循环的任一时刻，四个吸附塔中总有一个处于再生步骤而其余三个则处于吸附步骤，其中两个并联而第三个则串联于它们之后使用，这样，并联吸附操作的塔可以达到较充分的饱和后才切换，回收率和回收的 VOCs 浓度都得到提高，其回收率可达 99.7%～99.8%[37]。

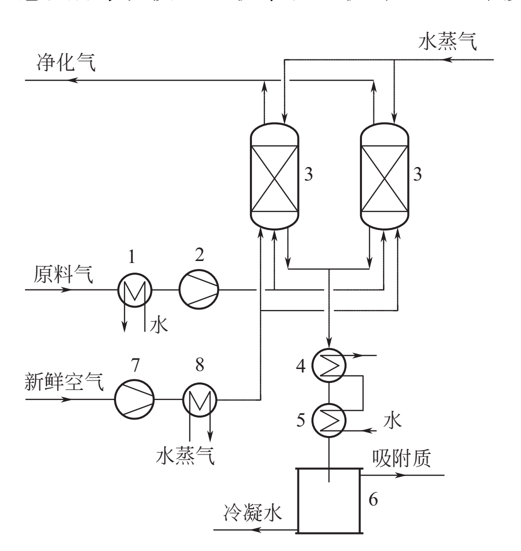


图 3-23　吸附分离回收 VOCs 的工艺原理

1—冷却器；2—鼓风机；3—吸附塔；4—冷凝器；5—过冷器；6—分离器；7—鼓风机；8—加热器

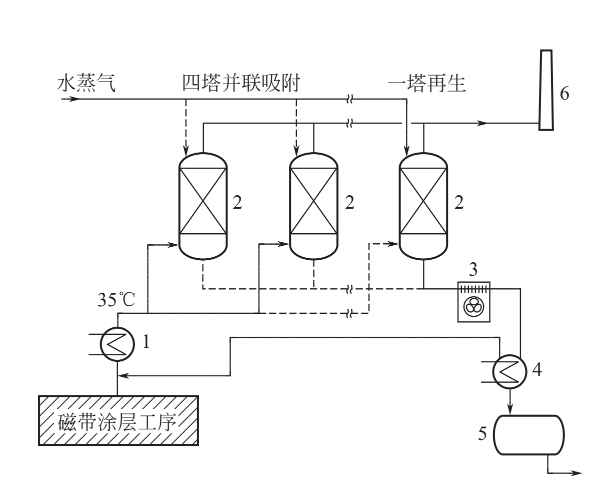


图 3-24　从磁带涂层废气中吸附净化有机溶剂的工艺原理

1—冷却器；2—吸附塔；3—风冷器；4—冷凝器；5—储槽；6—烟囱

当处理气量大而使得单塔直径过大时，可以几个吸附塔并联操作，例如，图 3-24[4] 是从磁带涂层废气中吸附净化有机溶剂的装置。磁带涂层工序需要吸进 $13\times10^4\,m^3/h$ 加入四氢呋喃溶剂的干燥空气，其温度为 45℃，四氢呋喃浓度为 15g/m^3。其吸附净化装置共有 20 个吸

附塔，分为四组，每组五个吸附塔，每组的处理气量为 3.25×10^4 m^3/h，每塔直径 3.6m，装填有 4t 活性炭。图 3-24 所示的仅是总装置中的一部分，磁带涂层废气流到吸附净化装置后，经冷却到 35℃，从下往上流过四个并联吸附操作的吸附塔，净化后的气体中四氢呋喃的浓度可降至 0.1g/m^3 以下，然后排放至大气，也就是说，分离度大于 99.3%。在四个塔吸附的同时，对第五个塔进行再生，水蒸气从上而下流过活性炭床层进行再生，四氢呋喃溶于水，荷载了溶剂的水蒸气经冷凝后，水中四氢呋喃的浓度约为 30%（质量分数），送去精馏装置回收。未能冷凝的蒸气回到原料气进口再处理。床层没有进行最后的干燥处理，因为，原料气是干燥的，在吸附的初期同时把床层干燥了，而且，在此期间由于水的蒸发所产生的降温，有利于缓和因吸附放热所产生的床层温升。对于多床系统，同时吸附的各塔的吸附时序相互有一定的错开，再生所需的时间（t_d）与吸附塔个数（N_a）、再生塔个数（N_d）、吸附时间（t_a）的关系是 $t_d \leqslant t_a$（N_d/N_a），该装置的吸附时间是 2h，再生时间是 30min。

所有的再生方法在解吸气中都存在 VOCs 的浓缩，它们必须再循环或通过冷凝、热燃烧、催化氧化燃烧或其它方法处理。当解吸的气体中 VOCs 的含量很低或没有回收价值，而又超过环保法规的规定，则将其燃烧后变为无害的水和二氧化碳，然后一部分排放至大气，一部分送往吸附塔用于吸附剂的再生，以达到废热利用、节能的目的。

（2）焦炉煤气脱萘

焦炉煤气是复杂的混合气体，除了作为燃料外还是很重要的化工原料，当作为后者使用时，往往先需要预处理，将其中高沸点的萘除至 1mg/m^3 以下，变温吸附则是最理想的方法[38]。其工艺主要是由二级两塔变温吸附工艺组成，前级是粗脱萘，设置在压缩机之前，能有效保护压缩机正常运转，后级是精脱萘，设置在压缩机之后，有利于脱萘的精度。吸附剂为活性炭，前级吸附温度为环境温度，压力低于 0.1MPa（表压，以下未经注明均为表压），萘的含量可以从 500mg/m^3 降至 10～100mg/m^3，后级吸附压力为 0.3～0.4MPa，脱萘精度可达 1mg/m^3。由于焦炉煤气很脏，在进装置前应先除去粉尘和焦油。吸附剂的再生是采用过热蒸汽直接对床层加热，温度高于 218℃时才能使吸附剂中的萘完全气化。如果有焦油等高分子烃类和硫化物进入床层，那么，再生温度还要提高到 400℃以上，因为高分子烃类沸点都在 400℃以上，硫化物会产生单质硫，其沸点也高于 400℃。加热再生完成后，还需用环境温度的惰性气体如氮气［氧含量应低于 0.3%（体积分数）］进行吹扫降温，带出其中热量和进一步降低床层中残余的水和萘的分压，床层温度降至 40℃后方能重新投入使用。脱萘装置处理能力可达 10^5 m^3/h，不仅可以脱除萘还可同时脱除大部分的苯，吸附剂使用寿命为 1～2 年，操作成本每 1000m^3 不足 1.5 元。但用水蒸气解吸时，流出来的含萘冷凝水对环境有污染，必须进行专门处理后才能排放。如采用一部分净化后的焦炉煤气或后续装置的解吸气作为再生气，那么，此时的解吸气可作为燃料气，避免了萘对环境的污染。

（3）回收氯乙烯

图 3-25 就是采用活性炭吸附-真空加热解吸法回收分馏尾气中氯乙烯的工艺流程图[39]。该工艺采用加热真空解吸，这也是变温吸附再生常用的方法之一。装置的主要设备是 2 台列管式吸附床 1，管内装填活性炭吸附剂，管外可通水。含有 5%～15%（体积分数）氯乙烯的分馏尾气进入正处于吸附状态的吸附塔，吸附氯乙烯时，在吸附塔列管外通 8℃水冷却，控制吸附温度为 4～8℃，系统压力为 5.884×10^5 Pa，脱除了氯乙烯的气体从塔顶定压放空，气体中含氯乙烯小于 0.05%（体积分数），效率高于 95%。吸附饱和后对床层进行再生，此时，吸附塔列管外改通前工序转化器的余热热水，控制解吸温度在 98℃左右，脱附气体经过滤器 2 由

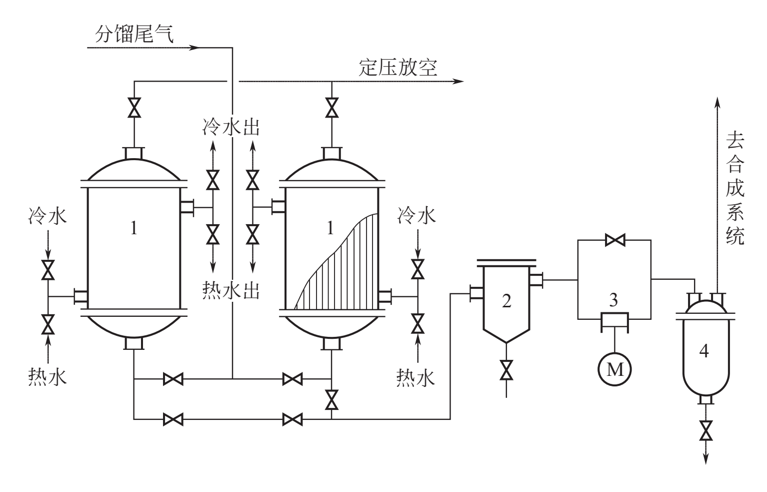


图 3-25　活性炭吸附-真空加热解吸回收氯乙烯的工艺流程

1—列管式吸附床；2—过滤器；3—真空泵；4—油水分离器

真空泵 3 抽出，真空度≥98.66kPa，时间 1h。抽出气中氯乙烯浓度≥95％（体积分数），含氧≤1％（体积分数），经油水分离器 4 后送入压缩机前合成系统回收利用。此法要特别注意避免因抽真空引起空气渗入而发生 VOCs 爆炸事故。

活性碳纤维有比活性炭对各种有机化合物更好的吸附性能，表 3-7 列出了 ACF 和 AC 对几种有机蒸气的平衡吸附量[40]。

表 3-7　在 20℃下 ACF 和 AC 对有机蒸气的平衡吸附容量

吸附质	吸附量(质量分数)/%		吸附质	吸附量(质量分数)/%	
	ACF	AC		ACF	AC
丁基硫醇	4300	117	乙醛	52	13
二甲基硫	64	28	甲醛	45	40
三甲胺	99	61	苯乙烯	58	34
苯	49	35	三氯乙烯	135	54
甲苯	47	30	四氯乙烯	87	70
丙酮	41	30			

有文献［41］报道，在氯乙烯精馏尾气回收中，采用活性碳纤维吸附工艺代替颗粒活性炭工艺，利用其吸附脱附速度快、床层薄阻力小的特点，不仅大大地简化了工艺流程，由原来的五个吸附塔减少到两个，将加压吸附改为常压吸附，取消了－35℃冷盐水降温和冷空气降温、热空气干燥、氮气置换等工序，还大幅度地降低了脱附蒸汽用量。脱附蒸汽消耗由原工艺脱附 1kg 氯乙烯消耗 6kg 蒸汽降至 1.5kg 以下，氯乙烯的回收率稳定在 90％以上，尾气排放的氯乙烯浓度在 1％（体积分数）以下。

ACF 通常由毛毡半成品卷制成圆筒状再加工为立式径流空心床层，较适用于中小型规模场合。

（4）设计和操作维护要点

由于含 VOCs 的特殊性，使用以活性炭为吸附剂的变温吸附工艺和装置与气体干燥有很多重要的区别和特点，因此在设计和操作维护中要特别注意以下几个方面：

① 爆炸极限。这类气体不少是 VOCs 和空气的混合物，其特点是具有爆炸性，在爆炸范

围内操作十分危险，因为这类气体在火星或其它有效能量存在时就会发生爆炸。考虑到它在通过管道输送导入到净化装置的当时，有可能混合得不均匀，通常通过稀释空气的办法，将气体中VOCs的浓度控制在爆炸极限下限（lower explosive limit，LEL）25%以下才能进入装置[42]。表3-8是一些常见的VOCs的上下爆炸极限数据。

表3-8　一些常见的VOCs上下爆炸极限数据

VOCs	LEL/%①	UEL/%①②	VOCs	LEL/%①	UEL/%①②
甲苯	1.2	7.1	甲基乙基酮	1.4	11.4
二甲苯	1.0	7.0	丙酮	2.5	13.0
异丙醇	2.0	12.7	庚烷	1.05	6.7
乙二醇-甲基醚	1.8	14.9	苯	0.90	5.9
石油馏出物(石脑油)	1.1	5.9	苯乙烯	1.1	7.0

① 在空气中的体积分数。

② UEL为爆炸上限。

然而，大多数工厂希望在高的进口浓度下操作，因为这样能最大限度地减少输送稀释空气的动力消耗和蒸汽消耗（在高进口浓度下，活性炭吸附容量大也就相应减小再生频率）。为此，如果进口浓度能得到可靠的在线监测，那么，可允许其浓度升至40% LEL的情况下连续操作，而在50% LEL时必须自动停止操作。

② 燃烧。活性炭和大多数VOCs都是可燃物，吸附过程是放热的过程，其释放的热量有时是不可忽视的，例如酮类（特别是环己酮）在某些活性炭上吸附时会发生分解、氧化反应，释放的大量热量使温度上升，不仅不利于吸附而且更进一步促使反应加剧，引发燃烧，因此，有时难以预料会有燃烧发生。还有在用热空气再生活性炭时，温度控制不当，也可能会发生燃烧。

③催化与腐蚀。由于活性炭细孔表面存在活性氧或微量金属，特别在再生加热时它会催化溶剂的氧化、分解或聚合。有些有机物很容易被氧化产生高温并生成CO而形成危险，如表3-9[4]所列，因此，有些有机物不适合在活性炭上吸附，而有些有机物通过采取安全措施后则可以在活性炭上吸附，如表3-10[4]所列。另外，如回收二硫化碳过程会产生硫酸引起腐蚀。用蒸汽再生时，虽然大多数干溶剂腐蚀性并非很大，但在高温有液态水或蒸汽存在时会在活性炭上发生水解反应或其它分解反应，特别是酮类、酯类、卤代烃，例如氯化烃类的分解生成氯或盐酸、醋酸乙酯水解后生成有机酸，都会对设备产生严重的腐蚀。

表3-9　JXC4活性炭（union carbide）上125℃时通过氧化升高温度并形成CO情况

组分	ΔT/℃	CO×10^{-6}(体积分数)	组分	ΔT/℃	CO×10^{-6}(体积分数)
丙酮	3	25	醋酸	7	170
甲基异丁基酮	17	490	丙酸	>200	10000
甲基乙基酮	33	2700	黄油酸	>200	>10000
二异丁基酮	>200	>10000	丁醛	0	<10
二乙基酮	>200	>10000	丁内酯	0	<10
乙基丁基酮	>200	>10000	环己烷	0	<10
二丙酮乙醇	>200	>10000	甲基醋酸盐	0	<10
环己酮	>200	>10000	甲基丁酸酯	0	<10
乙醛	5	40	甲基纤维	0	<10
丙醛	30	3000	四氢呋喃	0	<10
丁醛	>200	10000	无载荷活性炭	0	<10

表 3-10　由于氧化，适合或不适合在活性炭上吸附的有机物

不适合在活性炭上吸附的有机物	采取安全措施后适合在活性炭上吸附的有机物
二丙酮乙醇	丙酮
环己酮	甲基异丁基酮
高分子酮	甲基乙基酮
高分子醛	甲醛、乙醛
高分子酯	蚁酸
芳香族胺	醋酸

④ 吸附剂的劣化。由于吸附剂在反复使用过程中，被吸附的物质逐渐进行聚合、缩合或者氧化，于是在吸附剂中残留、积累，最终导致吸附容量的逐渐下降。劣化程度随 VOCs 的种类、共存的物质和活性炭的催化性质等不同而不同。在再生过程中，如果适当增加水蒸气的用量，将有助于减小活性炭上的残留量，从而可减缓吸附剂的劣化程度，延长吸附剂的使用寿命。当残留量积累至严重影响吸附时，可将吸附剂移至专门的再生设备，进行高温处理，将残留物炭化，再进一步用水蒸气活化，让炭化物分解成氢和一氧化碳而除之，使吸附剂恢复性能。在这个过程中活性炭会有一定的损失，通常控制在不超过 10%（质量分数）。对于更换下来的废吸附剂，如果存在污染或燃烧危险，就应该予以专门处理。

⑤ 再生气体选择。可供选择的再生气有蒸汽、热空气和热氮气（或适当的惰性气体）。根据工艺情况和当地可能提供的公用工程条件来选择合适的再生气体。用蒸汽再生最为普遍，用热氮气再生的好处是在有潜在爆炸情况下使用很安全。用热空气再生时通常温度不希望超过 150℃，空气速度低时温度可允许高一些，在有些场合升温速度应该严格控制，而在有些场合对温度需要严格控制，例如用活性炭吸附处理含氯废气的再生时，解吸温度如果高于 105℃，氯气有可能在活性炭催化下生成少量光气，而低于 105℃时，解吸速度过慢[43]。

⑥ 安全设计。根据易燃易爆的特点，对于大多数的吸附操作压力，尽管通常接近大气压力，还是需要针对可能发生的燃烧，设备材料不能用塑料和玻璃钢之类的材料，以免随之而来的熔化或者甚至于自身燃烧，而应采用碳素钢，在有腐蚀情况下需采用不锈钢材料，设备的压力必须按耐压 0.6MPa 设计。

对于所有的活性炭回收 VOCs 装置，都应该设置较完善的防爆防燃系统，设备应有良好的接地以防止因静电的产生而引起火花；设备结构上除了需设置安全阀外，还应考虑设置爆破片以及应急消防水管；设置一套检测床层温度、CO 气体的检测器和相应的声光报警系统。当发生燃烧（通常是闷烧）时，床层燃烧部位的温度会迅速上升，向吸附塔灌水不仅是为了灭火还有利于床层的冷却。消防水必须从塔底引入而不能从顶部喷淋下来，以避免因水淋到炽热的活性炭上，迅速产生大量蒸汽、CO 和氢气，而导致设备快速超压的恶果。然而底部进水的速度也必须受到控制，不应该超过 0.5～3cm/min 这个安全值。

⑦ 气体除尘。如果气体含有粉尘或其它颗粒，那么，它会逐渐堵塞吸附剂的孔道，如果气体要压缩还会磨损压缩机。含尘少的气体在进装置前可通过过滤器除尘，含尘多的就要采用除尘器，除尘后的含尘量最好小于 $1mg/m^3$。

⑧ 有些有机物虽然在气体中的浓度不高，但其分子量大，与吸附剂的相互作用力太大，易于吸附而很难解吸，为了容易用低压蒸汽从吸附剂中除去 VOCs，VOCs 的沸点不宜超过 180℃[37]。如表 3-11 列出的那些难以再生的有机物[44]，不适宜使用吸附工艺。

表 3-11 难以从活性炭中除去的有机物

丙烯酸	丙烯酸异癸酯	丙烯酸乙酯	皮考林
丙烯酸丁酯	异佛尔酮	2-乙基己醇	丙酸
丁酸	甲基乙基吡啶	丙烯酸-2-乙基己酯	二异氰酸甲苯酯
二丁胺	甲基丙烯酸甲酯	谷朊醛	三亚乙基四胺
二乙烯三胺	苯酚	丙烯酸异丁酯	戊酸

3.4.2.2 气体中脱除或回收酸性组分

工业生产中常用的基本原料如天然气、煤、石油都不同程度含有硫化物，在使用之前或使用过程中都需要将其脱除，另外，在一些工业生产过程中常会向大气排放含有酸性组分的气体，如硫酸尾气、硝酸尾气、氯碱厂尾气、工业窑炉烟气等。它们不仅污染环境，有的还是有用的物质，应回收再利用。吸附技术是脱除或回收气体中酸性组分的方法之一，在此，仅介绍变温吸附在硫酸尾气、硝酸尾气净化中的应用。

（1）脱除或回收 SO_2 的吸附净化工艺

烟气中的 SO_2 通常采用石灰水吸收，副产品是石膏，而对于含量较高的硫酸尾气，通常采用吸附法。适于吸附 SO_2 的吸附剂有分子筛和活性炭，当使用分子筛时应具有耐酸性，如丝光沸石。20 世纪 70 年代初期，美国 Norton 公司已开发了三床 Zeolon-SO_2 回收工艺[45]，从硫酸尾气中回收 SO_2，也可以采用二床或四床工艺。其工艺流程见图 3-26，三床（A、B、C 床）的每一个床都要经历吸附、加热、冷却三个步骤的循环操作。一个 300t/d 的硫酸厂约有 33840m^3/h 尾气，其 SO_2 浓度约为$\varphi(SO_2)=0.3\%$，温度为 60～80℃，尾气必须先经过填料式冷却器与硫酸逆向接触，使其冷至 38℃以下，再经除雾器除去酸雾后才能进入装置（图中略）。冷却后的尾气从上至下通过 A 床床层进行吸附，所有的 SO_2 和残余的酸雾都被吸附下来，净化后的尾气由增压鼓风机抽出，进入刚加热再生好的 B 床去冷却床层，把热量带出后从烟囱排放至大气。此时 C 床正处于加热步骤，干燥空气经再生气鼓风机增压送至加热炉，加热至约 316℃后由下至上通过已饱和了 SO_2 和酸雾的 C 床，加热时间约为 1.75h，此时床层可得到充分的再生，解吸出来的 SO_2 和酸雾随再生气返回到硫酸厂再利用，每天可回收 SO_2 约 6.7t。

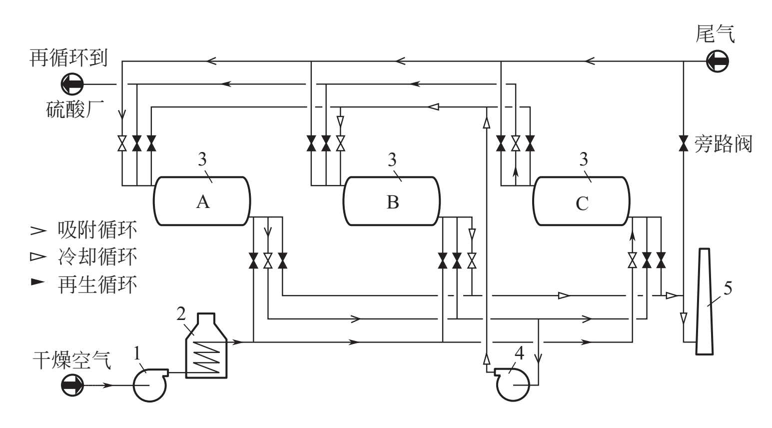


图 3-26 三床 Zeolon-SO_2 回收工艺流程

1—再生鼓风机；2—加热炉；3—吸附床；4—增压鼓风机；5—烟囱

这种再生方法的好处是一旦尾气 SO_2 含量波动超高时，或进装置尾气的温度未能得到有效的控制而造成吸附容量降低时，使得吸附床未能吸附下来的 SO_2 可在冷却床中继续吸附，对环境起到了安全保护的作用，但同时由冷却床带出的热量没有得到利用。另一种再生方法是

吸附床出来的净化尾气直接从烟囱放空，而增压后的干燥空气作为冷却气体先由上至下通过冷却床，空气冷却床层的同时也得到了预热，再经加热炉加热后去加热床再生。热量利用了，能量节约了，净化尾气的安全系数没有了。

丝光沸石是高硅铝比的分子筛，它除了具有抗酸性外还有从亲水性变为疏水性的特点，尽管如此，如果有少量酸雾进入装置吸附在它上面，仍然难以解吸，最终会导致吸附容量的下降，所以，在吸附床进口端铺一层厚150mm的硅胶，其吸附酸雾强而吸附SO_2弱，可起到保护丝光沸石和便于解吸酸雾的作用。

用活性炭吸附SO_2时，其吸附的总过程与碳基上所结合的氧以及活性炭的物理化学性质有着密切的关系。当有过量氧和水蒸气存在，温度为100～150℃时，由于活性炭的催化作用，既有物理吸附又有化学吸附，使SO_2氧化成SO_3，并与H_2O结合成硫酸，反应式如下：

$$SO_2+1/2O_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

当活性炭被硫酸饱和后，有气体加热法和水洗法两种再生方法。气体加热法是利用热的惰性气体加热吸附剂解吸出SO_2，在约100℃时水被解吸，在约200℃时硫酸开始热分解产生SO_2，在约300℃时解吸反应速率迅速加快[46]，而且活性炭本身作为还原剂使吸附时生成的硫酸还原成SO_2再脱附出来，同时生成水和CO_2，还原反应式如下：

$$2H_2SO_4+C \longrightarrow 2SO_2+2H_2O+CO_2$$

因此，在再生期间会有一部分活性炭被消耗掉，每生成2mol的SO_2消耗1mol炭，为此，热再生法必须采用廉价的活性炭，例如焦炭。水洗法可避免在再生时消耗活性炭，并且能直接获得硫酸。但大量的洗涤水使产酸的浓度很低，仅为5%～15%，具体工艺可参阅有关文献［47，48］。

（2）脱除或回收NO_x的吸附净化工艺

NO_x的形态很多，硝酸尾气和工业烟气中的NO_x主要是由NO和NO_2组成，其中主要是NO，例如在硝酸尾气中NO占70%～80%（体积分数），而工业烟气中约占90%（体积分数）[49]。NO_2能叠合为N_2O_4，N_2O_4又是NO_2最稳定的结构，在室温下它们始终是混合物，温度高于140℃时全部转化为NO_2，在沸点时N_2O_4是主要的，在固态时又凝结为纯N_2O_4[50]。N_2O_4/NO_2之比从N_2O_4沸点（294.25K）时的约1000减少到100℃时的约0.1[51]。工业上脱除NO_x主要有氨催化还原法、化学吸收法和吸附法等，氨催化还原法主要用于烟气处理，可将其转化为对环境无害的氮和水，对于我国的硝酸尾气，普遍含NO_x较高［$(1500～3000)\times10^{-6}$（体积分数），即相当于730～1461mg/m³］，要消耗大量的氨很不经济；而吸附法则可回收NO_x。

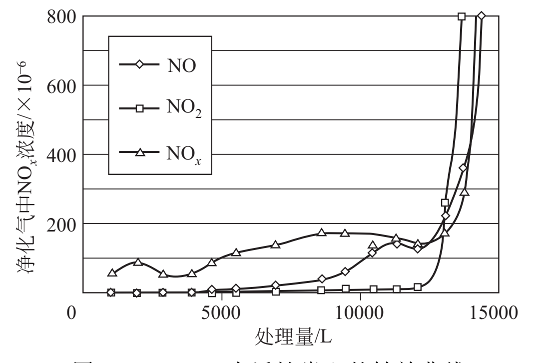


图 3-27　NO_x在活性炭上的转效曲线

在室温和较高温度下，NO都是超临界气体（临界温度－92.9℃，沸点－151.8℃），在吸附剂上不易吸附，因此，宁愿采用催化还原法而不愿选用吸附法脱除NO_x。然而，在室温下NO_2是可凝性气体（沸点21.2℃），它在吸附剂上吸附力非常强，如果NO_2能在NO_x中成为主要成分，那么，用吸附法脱除NO_x将会大大提高其吸附能力。人们发现，在有氧存在和在室温条件下，通过吸附剂的催化氧化能加快NO转化成NO_2的速度，然后再以NO_2的形式被吸附下来。图3-27为硝酸尾气中NO_x在活性炭上的转效曲线[52]，尾气中NO_x浓度为1508×10^{-6}（体积分数），吸附压力0.12MPa，

吸附温度35℃，从转效曲线图中可看出，最初流出气中NO、NO_2含量都低，NO_2几乎为零。随后流出气中NO浓度开始缓慢上升而NO_2仍未流出，当NO_2开始流出时，NO_x很快就达到转效浓度［200×10^{-6}（体积分数），即相当于97.4mg/m^3］。实验证明，活性炭对NO有一定的催化能力，虽然NO在活性炭上吸附容量比NO_2低得多，但由于催化作用，使流出气在相当一段时间里NO的浓度都能保持很低，这样就大大增加了吸附法的竞争能力。适于吸附NO_x的吸附剂有活性炭和分子筛，而活性炭的吸附量大于分子筛。

美国Norton公司在20世纪70年代初期利用Zeolon分子筛亦开发了从硝酸尾气中回收NO_x的工艺，其十分类似SO_2回收工艺，主要的区别是硝酸尾气含有较多的水而硫酸尾气是干燥的。典型的硝酸尾气参数见表3-12。

表3-12　典型的硝酸尾气参数（装置生产能力：300t/d）

项　目	参　数	项　目	参　数
流量/(m^3/h)	36378	NO_x含量(体积分数)/%	0.25(181kg/h)
温度/℃	38	H_2O含量(体积分数)/%	0.79(231kg/h)
压力(表压)/MPa	0.73		

水的存在会带来一些困难，因为水的极性比NO_x强而更容易被分子筛吸附，减弱了NO_x的吸附能力，吸附水时还会放出大量吸附热，使床层温度升高。然而，被吸附在分子筛孔径内表面的NO_2和H_2O反应生成HNO_3，并释放出NO：

$$3NO_2+H_2O \longrightarrow 2HNO_3+NO$$

它连同尾气中的NO与尾气中的O_2在分子筛内表面上被催化氧化成NO_2，而被吸附：

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

因而，即使含有饱和水的尾气，其吸附NO_x的量还是较高，如图3-28[45]所示。

图3-28　NO_x在Zeolon分子筛上的吸附等温线

图3-29是美国Norton公司的硝酸尾气NO_x回收装置。净化后的尾气的一部分用作再生气去加热和冷却床层，再生气经加热后逆着吸附的方向再生床层，从塔顶出来含有NO_x的再生气与水或稀硝酸混合，再通过冷却后进入分离冷凝器，稀硝酸增浓分离后去硝酸装置的吸收塔。未冷凝的气体亦作为吸收塔的原料或回到回收装置的进口再吸附。

图3-30是美国Norton公司模拟操作工况对Zeolon分子筛进行寿命试验的结果。再生是从分子筛的晶孔内除去被吸附的NO_x和硝酸，从图中可看出在循环的初期，吸附容量迅速下降，这是很典型的现象，因为吸附剂上尚残留有一定量的吸附质，要达到完全的再生很不经济，在设计中都会考虑到这部分降低的吸附容量。然后吸附容量会在相当长的一段时间里基本上维持在同一水平，在经过许多次循环后吸附容量将从这一水平逐渐下降，按照折算在正常操作情况下，Zeolon分子筛的使用寿命约为2年。

我国太原化学工业公司化肥厂和太原工学院合作，于1979年建立了一套处理硝酸尾气流量约为2200m^3/h的试验装置，采用改性后的天然丝光沸石为吸附剂。装置主要由两个固定床吸附塔组成，共装填有1.8t吸附剂，经过9个月140余次吸附-再生循环。硝酸吸收塔排出的尾气含有约0.35%（体积分数）NO_x，压力（绝压）约为0.25MPa。尾气经串联两个氨冷器和各自的分离器后，温度降到约10℃，由下至上进入吸附塔，净化后的气体由塔顶排出直接

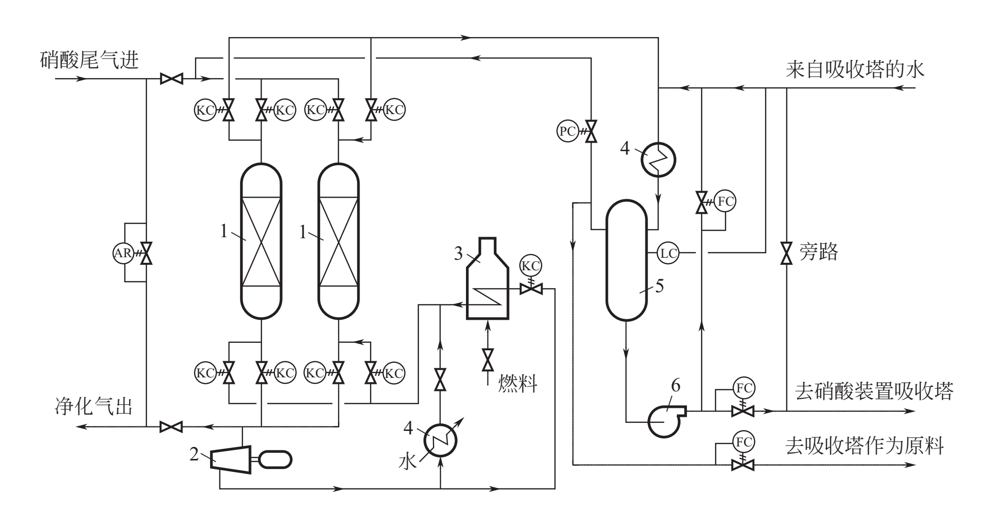


图 3-29　硝酸尾气回收 NO_x 装置工艺流程

1—吸附塔；2—增压机；3—加热器；4—冷却器；5—冷凝分离器；6—酸液泵

放空或用于再生床层冷却。当净化气中 NO_x 浓度达到规定的转效浓度［400×10^{-6}（体积分数）］后，即切换为再生。

再生时，将由鼓风机增压后的空气（700～1000m^3/h），经加热至温度约为 350℃后，自上而下进入床层，解吸气经冷凝分离后直接放空。分离下来的冷凝酸排入收集槽。加热解吸完后的床层，用常温净化气冷却至环境温度后即可再次用于吸附。

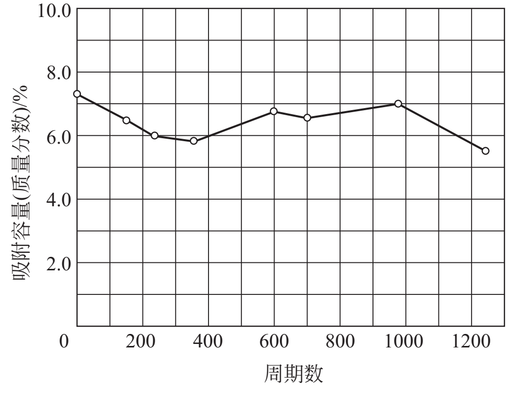


图 3-30　NO_x 吸附剂的寿命试验

气体吸附时的空速为 1280h^{-1}，床层中部温度为 22～45℃，切换时间为 8h，当净化气中 NO_x 的转效浓度为 50×10^{-6}（体积分数）时，改性天然丝光沸石对 NO_x 的吸附容量为 30～35mL/g。在整个循环过程中，装置在 80%以上的排放时间内，能够将排入大气中的净化气中 NO_x 的含量控制在 50×10^{-6}（体积分数）以下。NO_x 的脱除率在 97%左右，还能增加 3%左右的产品硝酸。

活性炭对低浓度 NO_x 有很高的吸附能力，与分子筛相比，活性炭有它自己的特点：

① 不同的孔结构对 NO_x 的吸附和解吸速度有较大的影响，因为 NO_2 的吸附主要是以 N_2O_4 的形式存在的，N_2O_4 的分子比较大，因此，具有较大的中孔和大孔的活性炭，其分子的扩散阻力就小，就有较好的吸附和解吸动力学[51]。

② 150℃以下时，NO_x 在活性炭上已大部分得到解吸，解吸温度比分子筛低得多，由于活性炭是以微孔为主的吸附剂，在微孔深处的 NO_x 要获得深度的、比较完全的解吸，就需要更高的温度和更长的时间。

③ 在活性炭上，NO_x 于 100℃以下就有可能与炭反应生成 CO、N_2、CO_2：

$$2NO+2C \xlongequal{\quad} N_2+2CO \qquad \Delta H=-40.14kJ$$

$$2NO+C \xlongequal{\quad} N_2+CO_2 \qquad \Delta H=-574.014kJ$$

$$NO_2 + C \longrightarrow NO + CO \qquad \Delta H = -52.95\text{kJ}$$

$$2NO_2 + 2C \longrightarrow N_2 + 2CO_2 \qquad \Delta H = -853.42\text{kJ}$$

NO_x 在活性炭上有氧存在的情况下，其化学反应十分复杂，随着温度的上升和吸附的 NO_x 越多，反应越易发生，它们除了 NO 与 O_2 反应外，还有 O_2 与 C 以及中间产物 NO、CO 参与的反应等，它们都是放热反应，这些反应又会使床层温度进一步升高[53]。

④ 活性炭的自燃温度较低，通常在 400℃左右，吸附 NO_x 后燃点就会下降，如果采用浸渍有碱性金属的活性炭，燃点将进一步降低，所以始终存在着安全隐患。

根据以上的特点，特别要强调的是在以活性炭作为变温吸附脱 NO_x 的吸附剂，采用热空气作为再生气有较大的危险性。如果在吸附和再生的过程中发生意外的突然停车，由于没有气体把床层内的热量及时带出，床层很容易由于化学反应而逐渐升温，最终超过燃点导致飞温（温度瞬间大幅上升）。特别是在再生过程更是如此，只要有氧、一定的温度和 NO_x 同时存在就必然有飞温的可能。另外，如果采用含有碱性金属的活性炭，在吸附塔内同时存在炭、NO_x、水和碱金属的话，那么，就会存在爆炸的隐患。由于含有解吸出来 NO_x 的再生空气将作为硝酸装置的二次空气，必须回到硝酸装置的氧化塔，起氧化作用的同时回收 NO_x。如果采用惰性气体，虽然安全了但不能作为二次空气利用故也无法回收 NO_x，也就无法推广。

活性炭虽然具有吸附容量大、不受饱和水的影响、再生温度低、净化程度高和价格便宜等优点，但仍具有一定的危险性，然而，只要选择合适的活性炭、有合格的安全设计（如第 3.4.2.1 节所提的要求）、有效的温度控制，仍不失为一种选择。目前在山东省已有一套硝酸尾气回收 NO_x 装置在运行。

无论是采用氢型丝光沸石还是活性炭的脱 NO_x 装置，开发再生更安全、操作费用更低的吸附剂用于硝酸尾气脱 NO_x 装置中，将更有利于推广。

3.4.2.3 低沸点气体的低温净化

通常将沸点低于－100℃的气体称为低沸点气体，如 He、H_2、Ne、N_2、CO、Ar、O_2 及 CH_4 等。在航天、核电、电子工业中都离不开高纯度尤其是超高纯度的低沸点气体，工业纯度的气体都要通过净化才能达到 99.99%～99.99999%的纯度，例如氢和氦在液化前的净化、核反应堆中循环氦的净化等。这些工业纯度的低沸点气体均含有 1%～3%的杂质组分，其中除了可很容易用其它方法脱除的那些高沸点气体组分外，还有一些是用其它方法都很难脱除的低沸点气体组分，尤其是惰性气体如 Ar、Ne 和 N_2 等。若采用常温吸附的方法，由于吸附温度远离被吸附气体的沸点温度，它们在吸附剂上的吸附容量都非常小，以至于再生床层刚开始加热时，吸附床层的吸附质浓度就已经转效，换言之，即在常温下吸附质的吸附容量不能使床层吸附时间长到足以满足再生床层所需的时间，从而无法达到循环操作的目的。因为吸附是放热的，降低温度有利于吸附，这是热力学的必然结果。当吸附温度接近吸附质的冷凝温度时，吸附质将被强烈的吸附。从图 3-31 中可看出随着温度的下降，吸附容量明显增加，例如在吸附温度为－129℃时，N_2 的吸附容量约是 10℃时的 11 倍。而在吸附压力为 32.8kPa、温度接近 N_2 的沸点温度－194.8℃时，N_2 在 10X 分子筛上的吸附容量约为 0℃时的 36 倍[54]。因此，由于吸附容量的大幅增加而使得实际的吸附时间可以等于或大于再生时间，从而使得用变温吸附净化低沸点气体成为可能。当吸附质分子（如 N_2、Ar、CO）的大小与分子筛的孔径接近时，温度对吸附容量的影响就会出现特殊情况。如图 3-32[55] 为 O_2、N_2、Ar、CO 等气体在 NaA 型分子筛上的吸附等压线，其中，对于 O_2 的吸附容量随温度的下降而增加，在 0℃时，只有微量的吸附，而在－196℃时吸附容量可达 130mL/g［18.6%（体积分数）］。对于

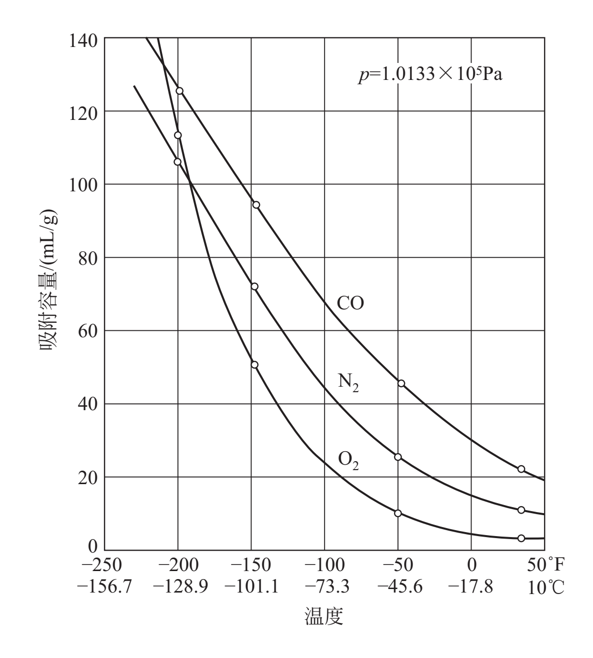


图 3-31　在 10X 分子筛上纯气体的吸附等压线

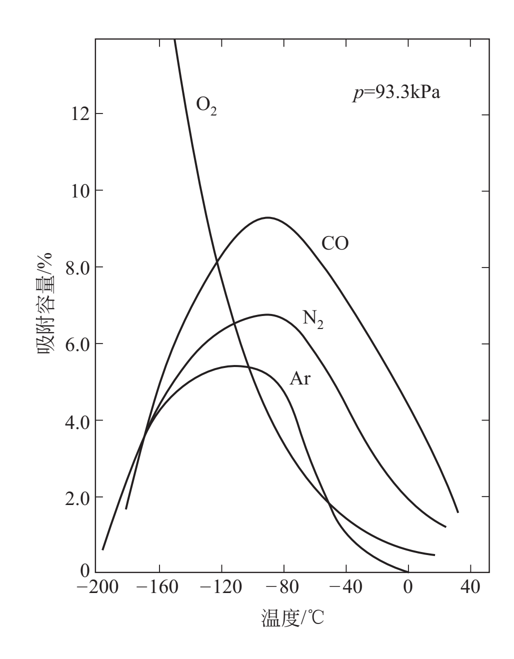


图 3-32　4A 型分子筛上的吸附等压线

N_2、Ar、CO 等气体在 0～−80℃吸附容量随温度的下降而增加，而在−80～−196℃的范围内，吸附容量随温度的下降而减小，即吸附容量在−80℃左右有一极大值。这是由于 N_2、Ar、CO 等气体分子的大小和 4A 分子筛的孔径接近，在很低的温度下，它们的活化能很低，并且分子筛的孔径发生收缩，从而增加了这些分子在晶孔中扩散的困难，因此温度下降反而使吸附容量下降，这在选择吸附剂时要特别注意。

温度的降低会影响到分离程度的减小，然而，对于氦和氢而言，氦是沸点最低的气体（−269℃），氢气（−252.8℃）次之，即使在液氮温度下，它们的吸附容量与氖（沸点−246℃）、氮（沸点−195.8℃）相比仍然很低，如表 3-13 所示[56]，Ne 在−195℃、4kPa 下的吸附容量比 He 在−190℃、3.6kPa 下约大 149 倍，即使与 He 在−190℃、93.3kPa 下相比也大约 17 倍。

表 3-13　He 和 Ne 在活性炭上的吸附容量

气体	−190℃时的吸附容量		气体	−195℃时的吸附容量	
	kPa	g/100g 吸附剂		kPa	g/100g 吸附剂
He	13.33	0.005	Ne	0.13	0.022
	26.66	0.010		0.67	0.104
	40.00	0.015		1.33	0.198
	53.33	0.019		2.67	0.378
	66.66	0.024		4.00	0.550
	79.99	0.029		5.33	0.711
	93.32	0.033			
	3.6	0.0037			

图 3-33 是在不同温度下活性炭吸附氮和氢的吸附等温线[57]，从表 3-13 和图 3-34 可以看出，由于氦、氢与氖、氮及其它低沸点气体在低温下它们的吸附容量差别仍然较大，所以，低温吸附的优势十分有利于低沸点气体的净化，是从低沸点产品气体中脱除一些低沸点杂质气体普遍采用的一种方法，下面简单介绍低温吸附的例子。

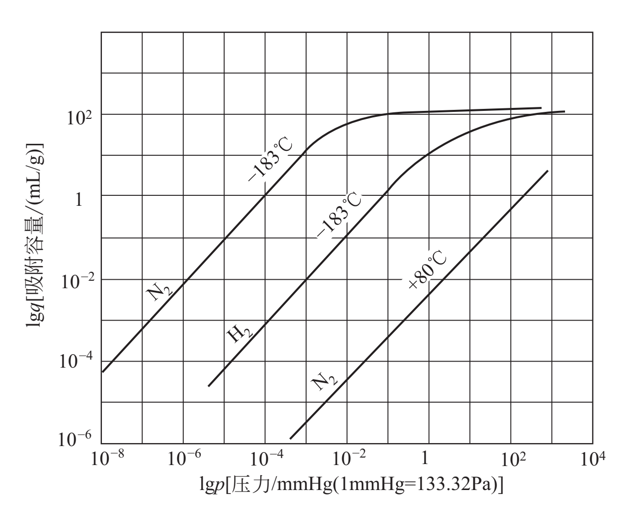


图 3-33 在不同温度下活性炭吸附氮和氢的吸附等温线

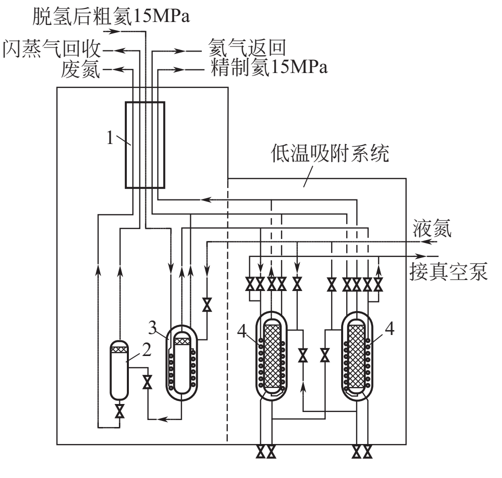


图 3-34 粗氦精制工序冷箱工艺流程

1—换热器；2—氦回收器；

3—冷凝分离器；4—吸附器

（1）天然气提氦的粗氦精制

氦气是稀有气体，在空气中仅含有 5×10^{-6}（体积分数），它还存在于天然气中，在世界上只有少数国家的天然气中含有氦。我国是贫氦天然气国家，根据气田的不同，氦在天然气中的含量仅 0.04%～0.2%（体积分数），通过深冷法在粗制工序获得粗氦气体，再经过加氧催化脱氢后，其组成（体积分数）(干气）为 He 约 66.7%、N_2 约 32.2%、CH_4 约 1.1%、H_2＋CO＜1×10^{-6}、O_2＜0.5%[58]。在精制工序，该气体从脱氢粗氦气柜经隔膜压缩机加压至 15MPa，并被细孔硅胶变温吸附干燥后进入冷箱。冷箱内的工艺流程见图 3-35，在冷箱中粗氦首先被换热器冷却，再在冷凝分离器中冷至常压液氮温度（−195℃），此时，气体中大部分的氮及沸点高于氦的其余杂质都被冷凝分离下来，并从底部及时排至氦回收器减压闪蒸回收溶解的氦气。离开冷凝分离器顶部的是未被冷凝的气体，含有约 2%氮及微量氖，余者为氦气，然后进入由两个吸附器并联组成的低温吸附系统，其中一个吸附另一个再生，交替使用连续净化。吸附器内装填有活性炭，吸附器外配有液氮槽。处于吸附状态的吸附器则浸泡在常压液氮中，未冷凝的氦-氮混合气体先经过液氮槽内液氮的进一步冷却后，从吸附器底部进入，氮气和微量其它杂质基本上被完全吸附，从吸附器顶部离开的是纯度＞99.995%的 A 级氦气，经复热后离开冷箱直接去充瓶。吸附时间为 8h，然后转为再生，采用加热抽空法，温度为 350～400K，抽真空至绝对压力 13.3kPa。后改进为抽空冲洗法，相当于低温变压吸附法，其步骤为降压、抽空、纯氦冲洗、垫气和升压。具体操作过程是首先停止吸附，将吸附器内的高压气体从进口端排出至粗氦气柜，然后对吸附器稍微抽真空后即用纯氦从出口端向进口端进行冲洗，冲洗气量约为产品气量的 1.6%～4%，冲洗出来的气体也返回到粗氦气柜；此时，床层内吸附的杂质基本上已解吸完毕，然后，用净化后的纯氦对吸附器垫气至约 0.5MPa，待到吸附前再将压力升至 15MPa。

精制工序的氦回收率约为 96%，活性炭对氮的动吸附容量为 850～920mL/g。为了保证吸附的质量和效果，冷凝分离器的操作相当重要，即要保证进吸附器的氦气中氮气的浓度不能超过 3%，通常控制在 1.5%～2.5%范围内，否则将会使吸附剂提前饱和，如果能在负压液氮温

度（约－205℃）下高压冷凝，那么，氮含量将进一步降低，可显著减少吸附剂用量或延长吸附时间。产品氦中还含有约 30×10^{-6}（体积分数）的氖，要获得更高纯度的氦气，可采用在负压液氮温度下吸附和缩短吸附时间的方法。

（2）火箭发射场氦气净化[59]

火箭的液氢储箱在灌注液氢之前，必须首先用纯氮气［N_2＞98%（体积分数）］置换出储箱内的空气，再用纯氦气［He＞99.99%（体积分数）］置换出氮气，每次置换出的氦氮混合气约有 500m^3，其中含氦 91.66%，通过图 3-35 所示的工艺对其进行净化提纯。净化时所有的冷凝、吸附设备都是浸泡在液氮储槽的液氮里，首先将氦氮混合气经过隔膜压缩机加压至 3.0MPa，进入浸在负压液氮（－207℃）中的冷凝器，其中氮冷凝，气相获得浓度为 96%～98%的氦，其余为氮。然后，该气体进入装填有椰壳活性炭的吸附器，在压力 3MPa、温度－207℃工况下吸附脱除残余的氮，在第四个吸附器的出口得到纯度 99.995%的纯氦。椰壳活性炭对氮的动吸附容量为 150～200mL/g，回收率为 92%～96%。该工艺由于冷凝压力较低，根据相平衡关系必须在更低的冷凝温度下，气相氦的浓度才能达到 96%～98%。纯氦在最终通过气囊和隔膜压缩机充瓶的过程中容易受到污染。由于发射场特定的条件，氦的净化是间歇的，所以再生的时间很充裕，再生的方法也有更多的选择。

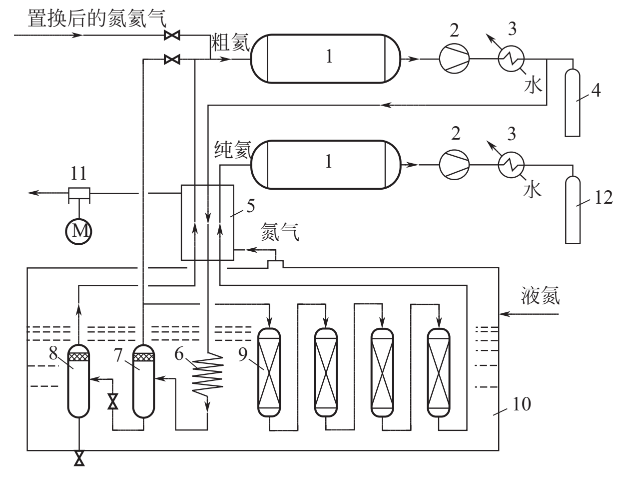


图 3-35　氦气提纯工艺流程

1—气囊；2—隔膜式压缩机；3—冷却器；4—粗氦气瓶；5—换热器；6—冷凝器；
7—高压分离器；8—低压分离器；9—活性炭吸附器；10—液氮槽；11—真空泵；12—纯氦气瓶

（3）氢和氦液化前的净化

氢和氦在液化前均需净化至杂质＜1×10^{-8}（体积分数）以下，使杂质不至于在很低的温度下冻结堵塞管道和造成安全隐患。它们的最终净化普遍都是采用在负压液氮温度或更低的温度下吸附，吸附工艺基本上与图 3-34 中的低温吸附系统相同。吸附剂可以使用活性炭、硅胶或分子筛，由于分子筛需要较高的再生温度，故通常使用活性炭或硅胶。低温下 Ar（O_2）杂质在硅胶上先于 N_2 流出吸附床层，而在活性炭上其流出顺序正好相反，对于长期运转的氢液化设备，从防止固氧积累的安全考虑，采用活性炭作为吸附剂较为合适[60]。再生温度采用常温抽真空比采用纯氢反吹再生能有更高的氢回收率，为了再生更彻底和获得更高质量的氢气，也可以在 70～150℃范围的温度下抽空再生，正如图 3-33 所示的明显效果。当欲再次吸附前，设备由高温转向低温时要特别注意，必须先向吸附器充填不低于 0.5MPa 压力的产品气，然后

再逐渐向液氮槽内灌注液氮，灌注速度以吸附器压力不为负压为准，如果压力不够还可向吸附器内继续垫气以维持正压，直至液氮灌注到指定的液位为止；最后用未冷凝气体进行升压至吸附压力。

综上所述，变温吸附工艺的吸附温度通常是常温，但根据具体分离对象和要求的纯度，吸附可以低于常温或高于常温下吸附。高于常温吸附的情况较少，通常有两种情况需要高于常温吸附：一种是希望有化学吸附发生；另一种是利用分子筛对石脑油和液体石蜡的分离净化，例如，液体石蜡的净化[61]，液体石蜡常含有碱性有机含氮化合物、硫化物和芳烃等杂质，用作合成洗涤剂原料时必须加以净化。吸附剂是10X分子筛，液体石蜡首先要加热气化然后进行吸附，吸附温度为280℃时选择性更好，用360℃的水蒸气再生。

吸附压力可以从大气压力到15MPa或更高，高压有利于提高吸附容量，但视不同情况会在一定程度上降低分离程度，增加净化气的损失。当吸附压力接近或高于吸附饱和的压力时（如图3-5所示的第Ⅰ类型吸附等温线），再增加压力就等于无谓地增加能耗，然而有时却并不是出于吸附的考虑，例如上述的天然气提氦的粗氦精制，其吸附压力的选择更多的是考虑到高纯度产品在进行充瓶之前，尽可能避免由于再压缩可能带来的不必要的污染。绝大多数情况，高纯度气体产品（气体纯度≥99.99%，露点低于－60℃）特别是超高纯度气体产品，在将气体输送到使用现场之间，也就是说在（低温）吸附净化终端到使用现场之间，应采用内壁电抛光的不锈钢管道连接[62]，不能再有其它的阀门、仪表、设备等安置在其中，以免造成不必要的死角、污染和泄漏而影响产品的纯度。

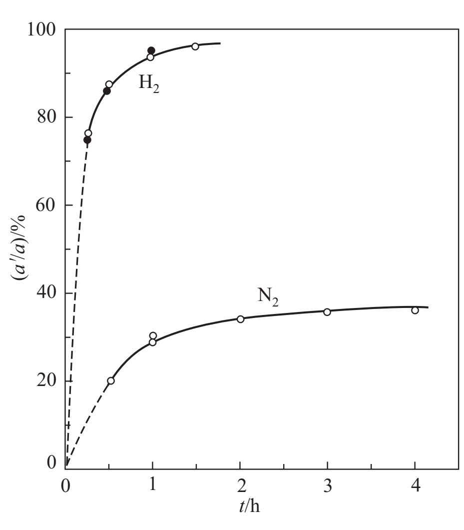


图3-36　－195.8℃下氮和氢的解吸度和抽空时间的关系

a—吸附的气体（根据吸附等温线）；a'—解吸的气体；○活化活性炭SKT；●活化活性炭AG-5

不同的吸附净化工艺其再生条件也有很大的差别，对于再生气体的选择，首先是再生气中应尽可能不含有需被解吸的组分，如果条件允许的话，最好是采用干燥的氮气或其它的惰性气体，在没有其它合适的再生气源可供选择的情况下，那么，已净化的气体本身就是最好的选择。真空再生时要特别注意酸性气体对真空泵的腐蚀，以及在处理含有挥发性气体的情况时，床层负压可能因设备或相关阀门密封不良引起空气吸入而产生安全隐患。对于再生温度因吸附剂和吸附工艺的不同而不同，活性炭所需再生温度较低，在100℃左右即可，但是，当采用含氧超过10%以上的气体特别是空气作为再生气体时，并且吸附质是易挥发性物质或易起氧化反应的物质时，温度如控制不当，或遇突然停车而又未能及时把床层内热量带走的话，那么，容易发生活性炭燃烧或爆炸事故。当使用液氮温度下的低温吸附时，其再生温度可以选择在液氮温度下的低温解吸，即抽空或气体冲洗即可，如图3-36所示[63]，抽空2h就足够了，再长也不会使解吸效果有明显的改进。如果抽空加冲洗，那么，抽空时间还可以缩短。低温下解吸不够完善，使得其再生频率比高温的要大三倍多，但是，由于不需要对吸附器周期性的加热和冷却，以及电能和液氮的消耗明显减少等优点，还是很容易为人们所接受。如果再生的时间很充裕和希望获得更好的解吸程度，可以将再生温度升至常温或更高的温度。对于再生压力除了特定的工艺（见第3.7.7.1节所涉及的图3-112、图

3-113 流程）外，应该是越低越好，通常是只要能克服床层阻力的压力就可以了（0.02～0.05MPa）。

3.4.2.4　干燥脱水（在第 3.7 节中专述）

3.5　变压吸附（pressure-swing adsorption，PSA）循环工艺及其应用

3.5.1　变压吸附原理流程和特点

3.5.1.1　变压吸附原理流程

它是基于降压加冲洗的再生或降压加抽空的再生循环工艺。提出变压吸附原理进行气体分离的第一个专利是在 1931 年，然而，在专利中未给出工艺流程和相关的操作特性。最早比较全面地阐述变压吸附原理用于气体分离，而对以后的变压吸附技术产生较大影响的是美国的 Skarstrom[64] 和法国的 Guerin de Montgareuil 及 Domine[65]。图 3-37 是 PSA 最简单的两床循环工艺原理示意图。吸附操作是在相对高的压力下进行的，而再生操作是在较低的压力进行的。脱除了强吸附质的弱吸附质（通常作为产品气）的一部分用于冲洗床层（或对床层抽真空）以脱附被吸附的强吸附质，因此，PSA 工艺除了降低床层总压力外还及时移走气相中的强吸附质，以降低其在气相中的分压力来达到再生的目的。由于压力的变化可以很迅速地实现，因此循环时间可以很短，通常为几分钟甚至几秒钟，在这种情况下，绝大部分吸附热尚来不及被气流带走而被储存在床层中，为下一步的解吸提供了有利的条件。这种循环的吸附和再生基本上处于同一温度（吸附温度和解吸温度不会高于和低于原料气温度 5℃），故又称为等温吸附或绝热吸附。该工艺尤其适用于主体分离，也适用于脱除微量杂质和气体的提纯，特别是由于可实现短周期的快速循环，使得原先有些只能在深冷温度下吸附分离的 TSA 工艺，现在在常温下用 PSA 工艺就能实现。而 TSA 工艺不能经济地脱除的高浓度杂质，特别是在常温下无法脱除的高浓度低沸点杂质，对于 PSA 工艺来说，那就是轻而易举的事了。该工艺既适宜于处理小气量，更适宜于大处理量的气体分离过程，目前，最大的 PSA 空气干燥装置的处理能力已达到 $35.7\times10^4 m^3/h$。PSA 已成为工业气体和环境保护领域一个重要的分离技术。

3.5.1.2　变压吸附工艺对吸附剂的要求

从图 3-20 中可以看出，PSA 与 TSA 相比，其降压再生的效果远不如后者，因此，对吸附剂的选择有它自己的特点，即一种容易再生的吸附剂往往要比吸附容量和选择性好的吸附剂更具有优越性。以 CO_2 为例来看它在不同吸附剂上的解吸特性，吸附柱分别装填有四种吸附剂，其中两种是孔体积不同的煤基活性炭，即 BPL（孔体积 0.70mL/g）、RB（孔体积 1.22mL/g），一种是煤基碳分子筛 MSCV（孔体积 0.5mL/g）和 5A 分子筛。它们都在温度为 303K 和大气压力下被纯 CO_2 吸附饱和，然后，在相同的温度压力下，用纯氢进行冲洗解吸，用氢量的多少可表明吸附剂解吸的难易。从图 3-38[17] 中可以看出，对于三种炭类吸附剂，要达到同样的脱除率所需的氢气量是不同的，RB 活性炭最容易解吸完全，或者说，其解吸特性最好，而分子筛是最难解吸的。

结合吸附和解吸的效果，可用图 3-39[7] 进一步说明变压吸附对吸附剂的要求，在左边的吸附等温线图中，有两条同一温度下的吸附等温线，曲线 1 是对吸附有利的吸附等温线，因为在低的分压下吸附就已达到很高的吸附容量，例如 CO_2 在分子筛上的吸附等温线（如图 3-3 所示），而曲线 2 是对吸附不利的吸附等温线（相当于图 3-20 中虚线表示的吸附等温线），即在低的分压下其吸附容量不高，例如 CO_2 在硅胶上的吸附等温线（如图 3-4 所示）。但是，从

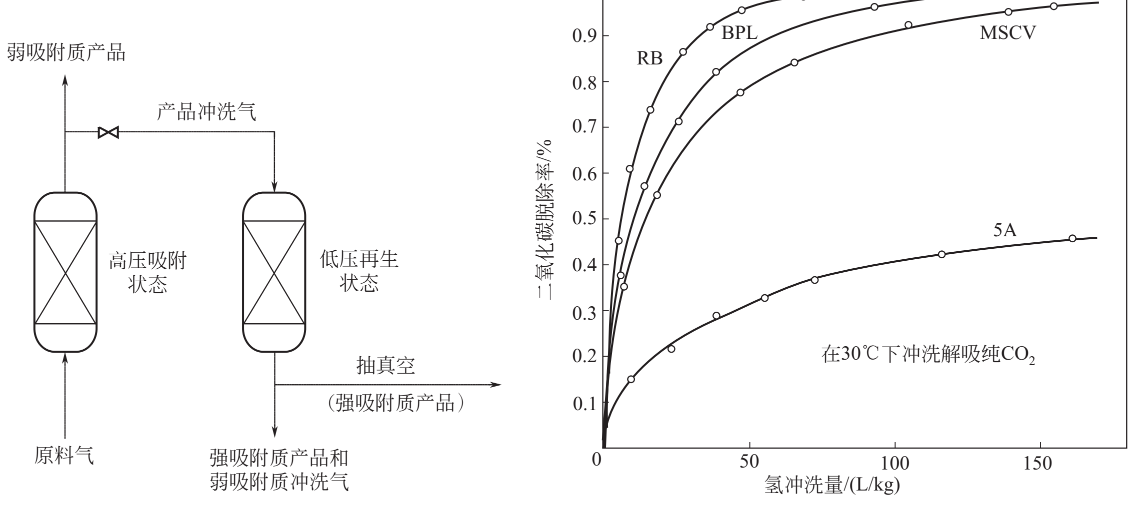


图 3-37　变压吸附循环工艺原理　　图 3-38　纯氢在等温等压下冲洗解吸二氧化碳的效果

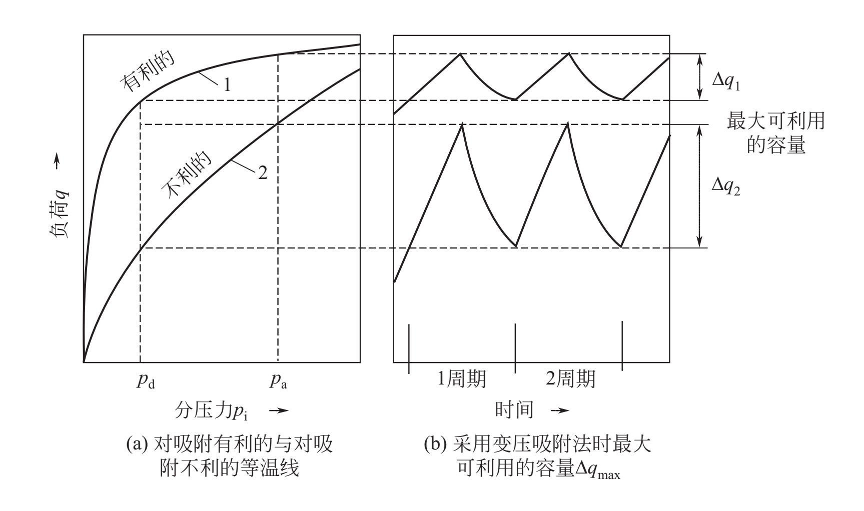


图 3-39　等温线的形状对可利用吸附容量变化的影响

再生的角度看，曲线 2 的形状近于线性，斜率更小，它有利于解吸。当采用 PSA 工艺时，如果吸附床层在压力 p_a 下吸附，而在压力 p_d 下再生，虽然在 p_a 下曲线 1 显示出的吸附容量比曲线 2 高很多，但是，同时再看右边的可利用吸附容量图，曲线 1 的最大可利用的吸附容量 Δq_1 反而比曲线 2 的 Δq_2 小很多。如果曲线 2 的形状呈直线状，其 Δq_2 将会更大。当然，从吸附动力学的角度看，在曲线 2 的情况下，床层内转效曲线的形状就不那么陡，关于这一点，在第 3.1.4.2 节中已有说明，因此，PSA 应该选择曲线 2 所代表的吸附剂。总之，解决好吸附和解吸之间的矛盾是 PSA 选择吸附剂的主要原则。例如，对丁烷、苯、二氧化碳、水、氨等强吸附质就要选用较弱的吸附剂如活性炭、硅胶或活性氧化铝等，以使吸附容量适当，又有利于解吸操作。而对弱吸附质如氩、氮、一氧化碳等，就要选用较强的吸附剂如分子筛，以期吸附容量大些。如果原料气中既含有强吸附质杂质又含有弱吸附质杂质组分，此时通常可采用几种吸附剂，从吸附塔的进口端到出口端的方向，按较弱的吸附剂到较强的吸附剂逐次分层装在同一个吸附塔内，先吸附原料气中的强吸附质，再吸附弱吸附质组分。

3.5.1.3 吸附塔死空间体积的重要性

众所周知，吸附剂的孔隙率很高，装填到吸附塔内后形成的死空间体积占整个床层的比例就很大，例如，硅胶和活性氧化铝的死空间率约为67%、分子筛约为74%、活性炭约为78%（未包括床层以外非吸附空间）。那么，PSA是一个短周期快速循环工艺，它总是在压力下吸附，当吸附结束时死空间内充满了压力气体，吸附压力越高，其死空间的气体就越多，而该气体中含有高于原料气浓度的弱吸附质组分（通常是作为产品组分），在降压解吸时，随强吸附质的解吸而被损失掉，对于几个小时才排放一次的TSA而言，PSA一小时一个塔至少要降压排放6次，其损失量就不能忽视，频繁的降压不仅造成弱吸附气体产品的损失也造成了压缩能量的损失，降低了产品气体的回收率，为此，在PSA应用中为了反映死空间中包含的气体对分离的影响，引入了吸附系数k的概念，并由此重新定义了分离系数。

3.5.1.4 吸附系数和分离系数[66,67]

以二元组分混合物气体为例，设其中A组分为强吸附质（通常被视为杂质组分）；B组分为弱吸附质（通常被视为产品组分）。它们的分子组成分别为x_A和x_B。则对组分A，吸附系数k_A为：

$$k_A=\frac{q_A}{\frac{vT_0px_A}{Tp_0}}=\frac{q_ATp_0}{vT_0px_A} \tag{3-19}$$

同样对组分B，吸附系数k_B为：

$$k_B=\frac{q_B}{\frac{vT_0px_B}{Tp_0}}=\frac{q_BTp_0}{vT_0px_B} \tag{3-20}$$

式中，q为吸附剂所吸附的某组分在标准状态下的体积（m^3）；v为吸附床层的死空间体积（m^3）；p、T分别为工作状态下的压力（MPa）和温度（K）；p_0、T_0分别为标准状态下的压力（0.10133MPa）和温度（273K）；x_A、x_B分别为组分A和组分B在原料气中的摩尔分数。

由以上公式可知，吸附系数的物理意义为吸附床中某组分在吸附相的体积与在死空间中以气态存在的体积之比。因为$k_A>k_B$（即A组分易被吸附），故气相富集B组分。若吸附等温线为线性，则k为常数。

分离系数重新定义为：

$$\alpha=\frac{k_A+1}{k_B+1} \tag{3-21}$$

某组分吸附平衡时，在吸附床内的存留量由两部分组成：一部分是以气态存在于死空间中；另一部分则存在于吸附剂的吸附相里。那么，分离系数的物理意义就是弱吸附组分和强吸附组分各自在死空间中含有的量占床内总存留量的比值之比。分离系数越大，分离越容易。在PSA中分离系数不宜小于2，它亦可作为选择吸附剂的依据之一。表3-14列出了常见的主要组分在大气压力和20℃时的分离系数。

3.5.2 变压吸附工艺

早期的技术在气体干燥领域已得到普遍应用，然而用于主体分离例如空气分离制氧，技术可行但产品纯度和回收率并不理想，死空间中弱吸附质产品组分的排放损失，以及强吸附质产品组分在解吸冲洗过程中被弱吸附质污染而不利于它的回收，使得当时PSA

在主体分离方面未受到广泛认可。为了使这些缺点的影响降低到最低程度，四十多年来人们已开发出比图 3-37 复杂得多的流程，具有更多的吸附床及床与床之间气体压力的许多不同形式的变化，装置的投资也随之增加。1959 年 Skarstrom 制作了第一套工业用 PSA 装置用于空气干燥[68]。而第一套用于主体分离的 PSA 工业装置，是美国联合碳化物公司（Union Carbide Corporation′s，UCC）于 1960 年开发的 ISOSIV 工艺，从石脑油原料中回收高纯度的正构烷烃，同时也生产高辛烷值汽油掺合剂（异构烷烃）[69]。循环步骤包括吸附、顺向放压（顺着原料气流动的方向降压）、真空解吸和用不被吸附的异构烷烃对床层再加压。气相操作，在真空解吸步骤获得纯度大于 95%（体积分数）的正构烷烃产品，在吸附步骤获得的异构烷烃产品中正构烷烃小于 2%（体积分数），适合于用作汽油掺合剂。在该工艺中首次增加了顺向放压步骤，它不仅提高了强吸附质产品的纯度，而且也增加了弱吸附质产品的回收率。

表 3-14　常见组分对各种吸附剂的分离系数

吸附剂	CO_2/CH_4	CO/CH_4	CO_2/CO	CH_4/CO	CH_4/N_2	CO/N_2	CO/H_2	N_2/H_2	CH_4/H_2
硅胶(死空间 0.85cm³/g)	6.4			1.31	1.86	1.42	2.9	2.05	3.8
活性炭(死空间 1.45cm³/g)	2.09			2.07	2.84	1.37	6.97	5.1	14.4
5A 分子筛(死空间 1.11cm³/g)		1.79	3.15		1.4	2.5	17.2	6.9	9.65
钠丝光沸石(死空间 0.85cm³/g)		1.18	2.23		1.39	1.65	18.5	11.2	15.5
13X 分子筛(死空间 1.33cm³/g)		1.58	4.7		1.52	2.4	12.6	5.25	8

主体分离的 PSA 工艺发展非常迅速，总的来说，从产品提取形式来分，大体上可分为三种类型，即产品从气相提取、产品从吸附相提取和同时从气相及吸附相提取。产品从气相提取的有氢、氦的提纯和回收、空气分离、天然气净化等，产品从吸附相提取的有瓦斯气浓缩、二氧化碳的提纯和回收、乙烯的浓缩和一氧化碳的提纯和回收等，同时从气相及吸附相提取的有从烃类转化气中回收氢、氮和一氧化碳、二氧化碳等。绝大多数 PSA 都在环境温度下操作，也可以在液氮温度下甚至在 100～300℃高温下操作[20,70,71]。

3.5.2.1　从气相提取产品的工艺

该工艺特点是以弱吸附质组分为产品组分，在吸附压力下从气相提取产品，而被吸附的强吸附质组分则视为无用的物质，在接近常压的压力下从吸附相解吸出来后，通常作为废气直接放空或作为燃料烧掉。从气相提取产品的工艺应用最成功使用最广泛的是氢气的提纯回收和空气的分离。最早的 PSA 工艺的主要缺点是产品的低回收率，例如一个简单的两床空气分离制氧装置，氧产品的回收率难得超过 25%。为了提高产品回收率改善工艺的经济性，对原始两床工艺做出了许多改进，其中最重要和最有影响的改进是增加压力均衡步骤和多床工艺。

压力均衡步骤　它又简称为均压步骤，对两床系统，当一个床（A 床）正好完成吸附，另一个床（B 床）已将床层压力降至常压并已冲洗结束时，A 床不是直接放空，而是通过两个床出口端相连的管道与 B 床进行均压，即用 A 床富产品气体对 B 床进行部分升压，待压力平衡后，断开两个床，然后，A 床再放空，而 B 床接着用原料气升压至吸附压力。均压就是用上述的顺向放压气用于另一个床的升压，储存了压缩能。它不仅减少压缩能的损失，而且又提高了产品的回收率[72]。

多床工艺　已开发了更复杂的工艺，包括三床和四床工艺，以利用均压的优点。在这些工艺中，一个床处于吸附步骤，而其它床则处于再生阶段的不同步骤，即分别处于降压、冲洗和升压。其中降压步骤又细分为均压放压和顺向放压、逆向放压，升压步骤也细分为均压充压及最终

充压等步骤，这里对 Wagner[73] 四塔一次均压工艺过程每一步骤的作用，结合四床工艺的原理图 3-40 以一个塔的循环过程来加以说明。

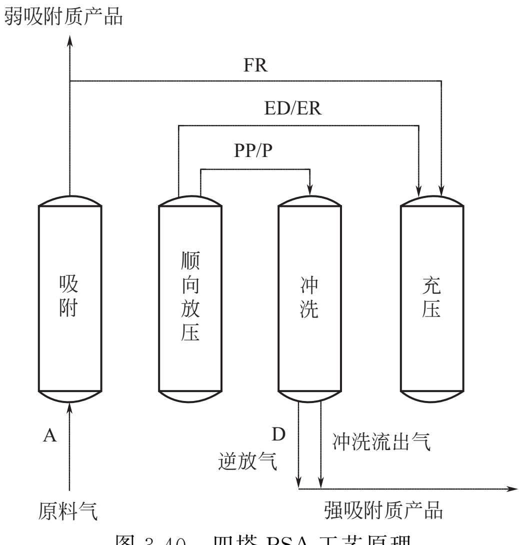


图 3-40　四塔 PSA 工艺原理

吸附步骤（A）：原料气在循环的最高压力下进入吸附床，较强吸附的组分被吸附在吸附剂上，弱吸附组分作为产品输出，部分产品气用于另一个床层的最终升压。吸附步骤进行到吸附前沿离产品出口端还有一段距离时便停止了，使产品出口端附近还保留一段未被利用的吸附剂，供顺向放压时吸附前沿推进之用。

均压放压步骤（ED）：简称均压降，完成了吸附步骤的床层顺向放压而将排放气引入另一个已完成冲洗而处于最低压力下的床层（通常是大气压力），使两床的出口端相连通，均压结束时两床的压力大致相等都处于一个中间压力，它起了回收已完成吸附的床层中的产品气和利用压缩能的作用，因而提高了产品气的回收率。在均压降步骤中吸附前沿向产品出口端推进但杂质组分尚未发生穿透，因此均压降步骤的排放气基本上为纯的产品气。

顺向放压步骤（PP）：简称顺放，完成了均压降步骤而处于较高中间压力的床层进一步顺向放压而放压到较低的中间压力，此时吸附前沿进一步向产品出口端推进，使顺向放压步骤结束时吸附前沿正好达到吸附床的出口处，因而排放气中产品组分浓度仍接近于产品气，此排放气常用于另一床层的冲洗。

逆向放压步骤（D）：简称逆放，关闭产品出口端阀门，而打开进料端阀门，使床层内的气体逆着原料气流动的方向排出床层，床层内的压力由较低的中间压力放压到循环的最低压力，通常为大气压力。在这个步骤中吸附剂吸附的杂质组分部分解吸并排出床层，而且产品出口端附近的死空间中余留的产品组分浓度较高的气体，在逆向流动中对床层起了冲洗的作用，使进料端附近的杂质组分在这个步骤中排出床层。

冲洗步骤（P）：床层在循环的最低压力下由另一个正进行顺放步骤的床层的排放气对床层进行逆流冲洗。在冲洗过程中使杂质组分的分压降低而从吸附剂上进一步解吸并被冲洗出床层，并把吸附前沿推回进料端，因此冲洗结束时吸附剂的再生就基本完成了。逆放和冲洗步骤所排出的气体统称为解吸气。

均压充压步骤（ER）：简称均压升，已完成再生但处于循环最低压力的床层必须充压到吸附压力才能进行下一步的吸附操作，其充压先是采用另一个正进行均压降步骤的床层的排放气进行充压，使两床的出口端相互连通，床层的压力从循环的最低压力升压到一个中间压力。逆向充压可以将吸附前沿进一步推回进料端而保证产品端比较干净。

最终充压步骤（FR）：简称终充，床层从较低的中间压力升压到吸附压力可以采用原料气顺向充压，也可以采用产品气逆向充压。用产品气逆向充压可以将杂质的吸附前沿更进一步推回床层进料端，并使其浓度前沿变陡，对下一步吸附操作有利，但需消耗较多的产品气。工业上已采用了改进的充压方法，由原料气充压到较高的中间压力后再用产品气逆向充压至吸附压力，这样既可保证下一步吸附操作时产品气具有高的纯度，又可节约一部分产品气。另一种充

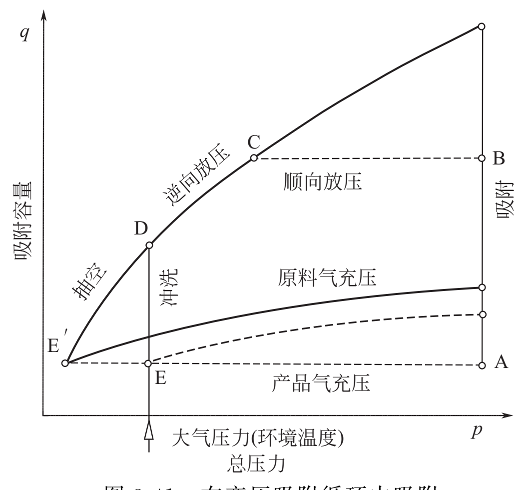


图 3-41　在变压吸附循环中吸附剂上的压力与吸附容量的关系

压方法为从床层两端同时用原料气和产品气进行最终充压。

床层在最终充压步骤后已完成一个循环操作，并准备好进行下一步循环的吸附操作。从图 3-41[74]所显示的一个床在循环操作过程中，所经历的各步骤操作压力与吸附容量的关系，可以对上述的过程有更好的理解。图中一个变压＋冲洗的 A—B—C—D—E—A 循环，其顺向放压包括了均压降和顺放；产品气充压包括了均压升和终充；用原料气充压相当于预吸附，所以在吸附步骤之前床层已有一定的吸附容量。

四个床层的工作步骤相同，而在时序上错开 1/4，如图 3-42 所示，以使分离过程连续进行，产品连续输出。由于四塔一均工艺的特征是四个吸附床在任何时间始终只有一个床处于吸附步骤，整个工艺只实行一次均压，故又以 4-1-1 工艺表示之。

时序	1	2	3	4	5	6	7	8
床 1	A		ED	PP	D	P	ER	FR
床 2	ER	FR	A		ED	PP	D	P
床 3	D	P	ER	FR	A		ED	PP
床 4	ED	PP	D	P	ER	FR	A	

图 3-42　四床一均工艺循环时序图

Batta[75]对 Wagner 的工艺做了进一步的改进，更充分地利用死空间的气体，由原来的一次均压增加为二次均压，即刚结束吸附步骤的吸附床先与已预先充压至较低中间压力的床层进行第一次充压，接着继续顺放去冲洗另一个正待冲洗的床层，顺放结束时吸附前沿仍然未到达出口端，然后再与另一个刚结束冲洗的床层进行第二次均压，均压结束时降压床的吸附前沿正好到达床层出口，然后再转入逆放步骤。改进的效果是明显的，以空气制富氧为例，产品回收率由一次均压的 39.9％提高到 45.6％；以氢氮混合气提取纯氢为例，产品纯度由一次均压的 99.99％（体积分数）提高到二次均压的 99.999％（体积分数）时，回收率亦由 74.4％提高到 79.7％。该工艺也称为 4-1-2 工艺，图 3-43 为四床二均工艺操作压力与时间的关系图。

应当说明的是随着顺向降压过程的进行，排放气中的杂质浓度将逐步增加，为了达到最好的分离，对于完成吸附步骤后床层放压气的利用应遵循下列原则：最不纯的气体应使用于最低压力下的清洗，而最纯的排出气应使用于最高的中间压力下的充压，这样可以达到最好的分离效果。由图 3-43 可见四塔流程安排两次均压操作时，顺放步骤放在两次均压之间，这样的安排将纯度最低的二均气用于清洗后的二充步骤，因此不是很合理。合理的配置是将顺放步骤放在两次均压之后进行，然而以这样的顺序安排两次均压起码需要有五个吸附床。尽管如此，4-1-2 工艺至今仍然被广泛应用于中小型装置中，图 3-44 是四床变压吸附工艺流程图。

产品回收率随着解吸气压力的增高而降低，以蒸汽转化气提取氢气为例，如图 3-45[76]所示，典型的吸附压力为 0.8～3.0MPa，典型的解吸气压力为 30～50kPa。解吸压力高，床层残

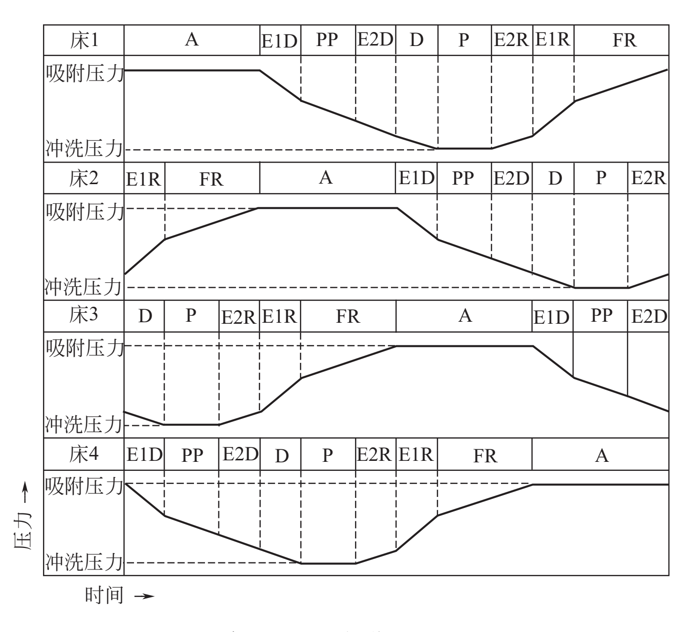


图 3-43　四床二均工艺操作压力与时间的关系

E1D——一次均压降；E1R—对应于 E1D 的一次均压升；E2D—二次均压降；E2R—对应于 E2D 的二次均压升

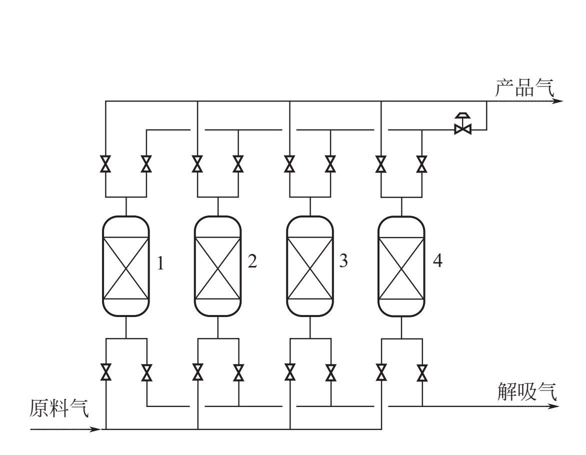


图 3-44　四床变压吸附工艺流程

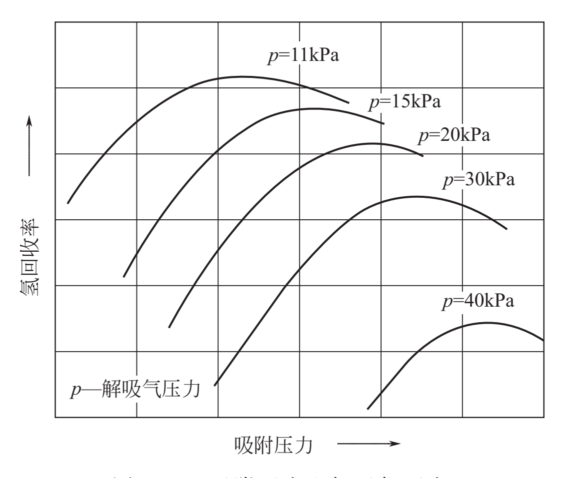


图 3-45　吸附压力和解吸气压力对产品回收率的影响

留的杂质多，需要的冲洗气体亦多，从而严重影响产品回收率。除特定情况外，解吸气在能克服输出阻力的前提下，应尽量降低其压力。

1976 年由 A. Fuderer 和 E. Rudelstorfer 开发的多床工艺[77]，其典型的 10-3-3 工艺循环时序图见图 3-46，其流程见图 3-47。这种流程主要用于富氢气体提取纯氢，以天然气蒸汽转化气为原料提取纯度为 99.9999%（体积分数）氢气，其产品回收率可达 89%。工艺系统中共有自动切换阀门 55 台。该工艺及时满足了当时制氢领域的迫切需要，还极大程度地促进了 PSA 装置大型化的发展，至今仍然在大型 PSA 提氢装置的工艺中广泛使用。

还有一些 PSA 工艺中采用真空解吸的方法[78]，真空解吸步骤安排在逆放步骤之后，在真空解吸之后可以再安排冲洗步骤，或抽空和冲洗同时进行，也可以省去冲洗步骤，这主要取决于对产品纯度和回收率的要求。在逆放、冲洗或真空步骤解吸出来的气体视情况亦可作为强吸

<table>
<tr><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td></tr>
<tr><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td></tr>
<tr><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td></tr>
<tr><td colspan="2">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td>P</td></tr>
<tr><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td></tr>
<tr><td colspan="2">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td>PP</td></tr>
<tr><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td></tr>
<tr><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="6">A</td></tr>
<tr><td colspan="2">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="4">A</td></tr>
<tr><td colspan="4">A</td><td>E1D</td><td>E2D</td><td>E3D</td><td colspan="3">PP</td><td>D</td><td colspan="3">P</td><td>E3R</td><td>E2R</td><td>E1R</td><td>FR</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

图 3-46　10-3-3 工艺循环时序图

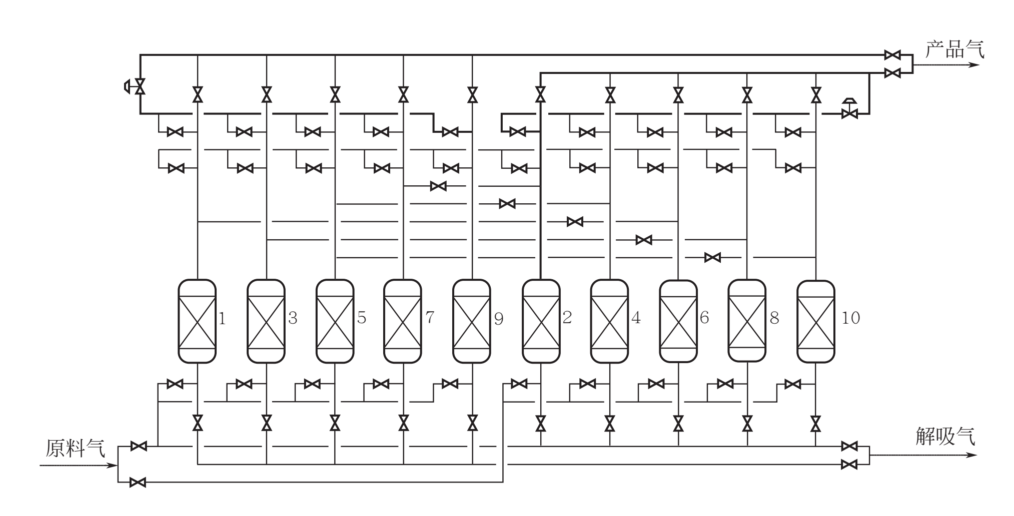


图 3-47　10-3-3 工艺流程

附质产品。通常处理量大时可以使用较多的塔数，每小时处理量在 10000m^3 以上的提氢装置常采用八塔或十塔流程，多床 PSA 工艺具有下列特点：

① 采用多个吸附床可以安排更多次均压步骤，因而可以提高轻质产品纯度和回收率，降低单位产品的能量消耗。特别是当吸附压力较高时，可以安排较多的床层实现更多次均压。获得更高的回收率。均压次数取决于循环工艺的最高压力与最低压力之比，即吸附压力（绝压）与解吸气压力（绝压）之比，压力比大则可以安排较多次均压。对于提氢装置而言，通常其压力比不小于 5，而对十床装置，其最小压力比为 12，否则无意义。随着均压次数的增多其效果也逐步减弱。均压次数增多，吸附结束时床层预留段就需要相应增加，以保证最终一次均压结束时，吸附前沿不至于突破床层的出口端，为此，其代价是增加吸附剂用量，或减弱床层处理能力。

② 多床工艺可以适应大处理能力的要求，且产品供应较为平稳。由于每个吸附床的尺寸是受吸附剂颗粒机械强度以及与吸附床相连接的阀门规格和运输条件的限制，因此在大处理能力时可以由增加床层数目来解决。多床工艺在任一时间里可以有 2 个或 3 个床层同时进行吸附操作，如六床二均工艺有两个床层同时进行吸附操作，而十床三均工艺则有三个床层同时进行吸附操作，而且各个床层又处于吸附的不同阶段，因而使产品纯度和流量的

波动较小。

③ 多床工艺可以提高装置生产能力，或者在同样生产能力下可以使吸附剂用量较少。以10-3-3工艺为例，其任一时间有三个床层同时处于吸附步骤，其处理能力可以达到三套四床工艺的效果，而节约了两个吸附床及相应的管道阀门的投资费用。也可以从另一个角度来进行分析，就是当10-3-3工艺的吸附步骤持续时间与4-1-1工艺相同时其总循环时间缩短了16.7%，因此提高了生产能力。

④ 多床工艺提高了装置操作的灵活性和可靠性。工艺系统中自动切换阀是最容易发生故障的部件，当一个自动阀发生故障时可以将与该阀相关的吸附床与系统隔离，其余未被隔离的床层可以切换成由较少床层构成的循环时序继续运行，如六床工艺可切换成五床或四床工艺操作，十床工艺可切换成九床或八床等多种工艺继续运行，因此操作更加灵活，可靠性大大提高。

3.5.2.2 从吸附相提取产品的工艺

该工艺特点是以强吸附质组分为产品组分，产品在吸附分离过程中是吸附在吸附剂上，只能在解吸的过程中通过真空泵抽吸，将产品从吸附相中提取出来，产品压力通常接近常压。而未被吸附的弱吸附质组分则视为无用的物质，在吸附压力下从气相排走，通常作为废气直接放空或作为燃料烧掉。当产品组分被吸附的同时，其混合气中属于弱吸附质的组分也有少量被吸附，为了获得高纯度的产品，工艺步骤中，不能使用弱吸附质组分的冲洗步骤，而是采用一个置换步骤，即使用部分产品从吸附床原料端回流进床层，再一次吸附把少量被吸附的弱吸附质组分从床层另一端置换出去。

以5A分子筛为吸附剂的空气分离制取纯氮为例，氮、氧吸附分离，氮是强吸附质，当空气在压力下通过5A分子筛时，氧、氩组分基本上不吸附，从床层出口端排走，而氮被吸留在吸附剂上，吸附、均压步骤结束后，接下来是逆放和抽空把氮气解吸出来，然而，此时氮气的纯度并不高，因为，在逆放前吸附剂内及床层死空间中还存留有一些氧、氩等弱吸附质组分，如果在后来的步骤中与氮一起被收集会影响它的纯度。为此，必须在逆放前安排一个置换步骤，用产品氮从进口方向置换床层，即用氮的吸附去置换和赶走被吸附的和死空间里的弱吸附质组分，并将它们从床层出口端排走。然后，再逆放和抽空，就能获得纯度为99%～99.9%（体积分数）的氮气，置换气体越多，产品纯度就越高，产品输出量就越少。空气中的水分和二氧化碳是比氮更强的吸附质，为了保证氮气的纯度和保护分子筛吸附氮的性能，在进PSA装置前必须先用TSA工艺除之，其再生气可用PSA装置未被吸附的弱吸附质气体。这种工艺是在1983年由日本的东丽（Toray）公司开发的，其工艺流程图见图3-48[79]，由于工艺复杂、能耗高，无法与碳分子筛制氮工艺竞争，故未能得到推广。然而，它却提供了用PSA工艺从吸附相提取产品的方法，而在其它的应用领域诸如二氧化碳、一氧化碳的提纯和回收等方面得到了广泛的应用。2005年8月，由四川天一科技股份有限公司和中国石化北京燕山分

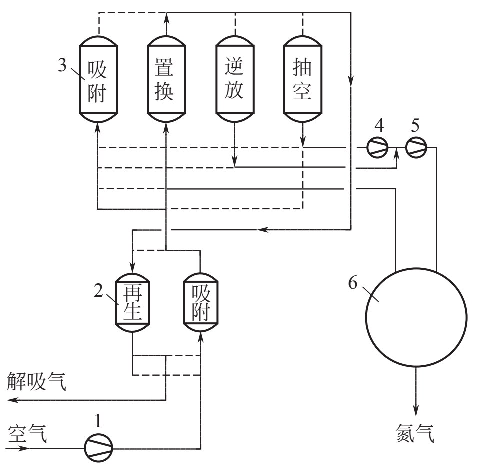


图3-48 分子筛制氮工艺流程

1—压缩机；2—预处理器；3—吸附器；4—真空泵；5—压缩机；6—氮气储罐

公司共同开发的从吸附相浓缩乙烯的 PSA 工业装置建成，为我国利用催化裂化干气资源回收有用组分提供了新的技术路线[80,81]。

3.5.2.3 同时从气相及吸附相提取产品的工艺

该工艺的特点是用一套 PSA 装置从原料气中提取多种产品，即结合上述两个工艺的特点，在不同的步骤中，诸如在吸附步骤、顺放步骤、逆放步骤和抽空步骤中提取不同的产品。例如，以美国空气产品和化学品公司（Air Products and Chemicals Inc.，APCI）开发的一种同时从气相及吸附相提取产品的工艺为例[82,83]，最初的流程同于从吸附相提取产品的流程，为了获得高浓度的强吸附质产品，就需要用更多的强吸附质产品作置换气体，去回流到床层置换被吸附的和在死空间的弱吸附质组分。而置换出来的混合气又要返回到原料气再利用，这一股始终循环的气量不小，间接的影响就是增加吸附剂用量和压缩能。不久，APCI 公司又开发了新的工艺流程，从烃类转化经变换后的气体［气体中除了氢以外，主要杂质是二氧化碳 15%～25%（体积分数），还有一些其它杂质组分诸如 CH_4、CO、H_2O 和 N_2 等］中同时提取氢气和二氧化碳，即同时获得弱吸附质产品和强吸附质产品。两种产品的纯度和回收率均高，氢产品纯度高于 99.999%（体积分数），回收率约为 87%；二氧化碳产品纯度约为 99.4%（体积分数），回收率约为 90%，并且可提供燃料用的高热值废气。该工艺实质上是相当于把两套 PSA 装置前后串联起来，即前级采用的是从吸附相提取产品的工艺，而后级采用的是从气相提取产品的工艺，如图 3-49 所示[84,85]，前级有 6 个吸附塔（称为 A 床系列），塔内装填有选择吸附 CO_2 和 H_2O 的吸附剂（13X 分子筛）；后级有 3 个吸附塔（称为 B 床系列），塔内装填有选择吸附 CO_2、CO、CH_4 和 N_2 的吸附剂（13X 和 5A 分子筛）。在循环的吸附步骤期间，一个 A 床和一个 B 床相串联吸附，原料气在循环的最高压力下首先通过 A 床，在那里主要是吸附 CO_2 和 H_2O，然后再通过 B 床，吸附 CO、CH_4、N_2 和少量的 CO_2，从而在 B 床出口获得纯氢。然而，在解吸期间，这两个床彼此暂时隔离，经历两种完全不同的解吸步骤。

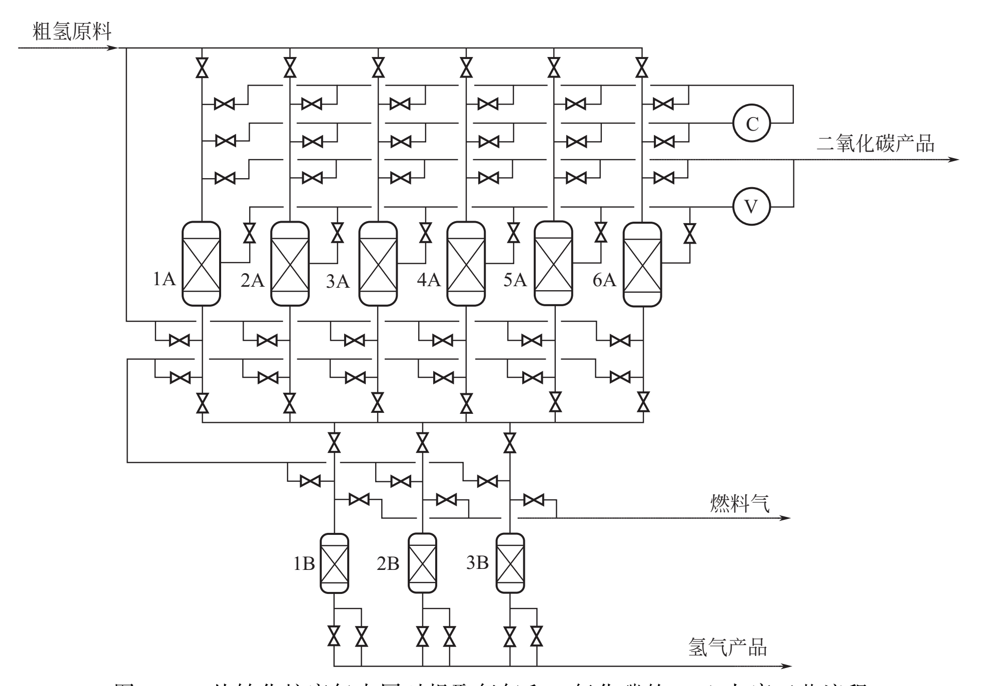


图 3-49 从转化炉废气中同时提取氢气和二氧化碳的 PSA 九床工艺流程

在解吸过程中，对于 A 床系列，则需经历置换、逆放、逆向抽空、逆向充压Ⅰ和逆向充压Ⅱ等步骤。即在吸附结束后，用纯的 CO_2 产品在吸附压力下对床层顺着原料气流动的方向置换床层，直至床层基本上被高纯 CO_2 饱和，置换出来的气体再返回到原料气与之混合后进入装置。然后，逆放使床层压力降到大气压力，此时获得高纯 CO_2 产品。接下来对床层抽空，抽出来的亦是高纯度的 CO_2 产品。这两股 CO_2 产品气中一部分经压缩机增压后去置换另一个正经历置换步骤的 A 床，而余下的高纯度 CO_2 作为整个装置的副产品输出。随后，用 B 系列正处于逆放的床层的解吸气体对 A 系列抽空结束的床层进行逆向充压Ⅰ（即两床实施均压），最后，用 B 系列吸附步骤生产的高纯氢对 A 系列已初次充压的床层实施逆向充压Ⅱ步骤（即终充），直至达到吸附压力为止，此后即可接受下一次的吸附。对于 B 床系列，则需经历逆放Ⅰ、逆放Ⅱ、逆放Ⅲ、冲洗、顺向充压和终充等步骤。即在吸附结束后，该 B 床层逆向降压，解吸的气体通过 A 系列向正处于逆向充压Ⅰ步骤的床层进行充压（即两床实施均压），B 床压力下降。随后，实施逆放Ⅱ，此时，该 B 床与另一个刚结束冲洗正处于顺向充压的 B 床进口端相连并实施均压，该 B 床压力进一步下降。它在实施了两次逆放或是说两次均压后，进行逆放Ⅲ，将床层压力降至大气压力，床层内的气体作为废气放空。接着的冲洗步骤，是接受来自处于吸附步骤 B 床的高纯氢在大气压力下冲洗，将床层残余的杂质进一步解吸，解吸出来的气体亦作为废气放空。接下来的顺向充压步骤是用另一个处于逆放Ⅱ的 B 床的气体通过均压的形式进行充压，床层压力由大气压力升至较高的压力。最后，用处于吸附步骤 B 床的高纯氢对床层进行逆向终充，完成了循环的最后一步，可以接受下一次循环。

这个工艺在 B 床经历了两个循环时 A 床才完成一个吸附，也就是说，在 A 床完成一个循环期间，B 床处理了两次 A 床输送来的气体，这意味着吸附剂的利用率提高了；同时，由于 A 床在循环期间能够使床层更加饱和 CO_2 也不会影响产品氢的纯度，所以用于置换的气体就少了，也就提高了装置的效率；再有利用 B 床的逆放气对 A 床进行充压，提高了有效气体的回收率。这种工艺在气体吸附分离中常有应用，其两个系列的床数可根据原料气的组成、压力和处理量来决定。可前级或后级使用固相提取产品工艺，使整套装置同时提取多种产品。

3.5.3 变压吸附技术的应用

PSA 技术的应用领域很广，根据原料的组成、压力，产品的纯度、压力和生产规模，有各种各样的工艺流程，在这里仅介绍一些有代表性的应用领域和实例，以使能了解 PSA 的特点和适应性。

3.5.3.1 从富氢气体中回收和提纯氢气

对所有的商用吸附剂，氢是除氦以外最难被物理吸附的气体，在富氢混合气中，作为弱吸附质组分，氢的吸附容量比大多数杂质组分小得多，或者说分离系数很大，所以各种富氢混合气都适用于 PSA 分离，也是 PSA 技术应用最成功和最多的领域。1966 年，世界上第一套 PSA 提氢工业装置诞生，采用美国 UCC 公司发明和开发的 POLYBED 四床工艺技术，建于加拿大，从烃类蒸汽转化气中提取纯氢，由于它在常温下运行，具有产品氢纯度高、工艺简单、自动化程度高等优点，使它得以很快推广。该公司对 PSA 工艺的开发做出了巨大的贡献，特别是在 20 世纪 70 年代后期，该公司又开发成功了 POLYBED 多床工艺（直至十床），使得 PSA 提氢装置的规模迅速扩大，对于生产能力大于 $(1.5\sim2)\times10^4\,m^3/h$ 的提氢装置，都采用多于四床的工艺。

中石化上海石油化工有限公司 1978 年引进 UCC 公司的十床 PSA 技术，于 1984 年建成产氢量为 $43850m^3/h$ 的从轻石脑油为原料的蒸汽转化气中提氢的 PSA 装置。到 1992 年，UCC

公司（后来属于UOP公司）技术的PSA装置已有400多套遍及世界各地，其中，以烃类蒸汽转化气为原料的占36%、石油炼厂气为原料的占19%，乙烯放空气为原料的占17%，不仅满足了当时蓬勃发展的石油化工的需要，同时也促进了PSA技术本身的发展。单套装置规模已超过$10\times10^4m^3/h$。目前，全世界PSA提氢装置已超过1000套。

国内西南化工研究院在1974年进行了以合成氨弛放气为原料的带有预处理（预先脱除氨和水）的四床PSA提取氢气的中间试验（处理能力为$400m^3/h$），合成氨弛放气的组成（体积分数）为氨1%～7%，氩3%～8%，甲烷6%～12%，氮16%～25%，除了饱和水其余为氢，气源压力1.6～30MPa。装置的吸附压力在0.8～3.5MPa范围操作，通过调整循环周期，可以制取氢气纯度（98%～99.99%，体积分数）不等的氢产品。

1978年底，吉林化学工业公司试剂厂采用该院中试技术的成果，建成了处理合成氨弛放气能力为$2500m^3/h$的PSA提氢装置[86]，生产纯度为99.9%（体积分数）的氢气，替代了该厂高能耗的电解水制氢装置，成为我国第一套PSA提氢工业装置。1979年，四川染料厂亦采用该院中试技术的成果，建成了从甲酸钠尾气回收氢的PSA装置，处理能力为$1000m^3/h$，产品氢纯度达到99.99%（体积分数），取代了氯碱工业副产的氢气，用于硝基苯加氢制苯胺的生产[87]。1981年至今，西南化工研究院以技术转让的形式向国内推广了430余套各种类型的PSA提氢工业装置。

（1）从合成氨弛放气中提取纯氢

对于PSA提氢工艺而言，处理合成氨弛放气这种气源的效率比较低，因为杂质中Ar是除He、H_2以外最难被物理吸附的气体，它是影响氢气纯度最关键的杂质组分，即使使用5A分子筛这样强的吸附剂，其Ar/H_2的分离系数仍然很小，如表3-15所示[88]。

表3-15　四元混合体系在5A分子筛上的分离系数及随操作压力变化的情况

吸附压力/MPa	吸附系数 k_i				分离系数 α		
	k_{Ar}	k_{N_2}	k_{CH_4}	k_{H_2}	Ar/H_2	N_2/H_2	CH_4/H_2
1	2.9	6.5	9.5	0.190	3.3	6.3	8.8
2	1.9	4.4	7.8	0.110	2.7	4.9	7.9
3	1.6	3.3	5.7	0.088	2.4	3.9	6.1
4	1.5	2.7	5.0	0.067	2.3	3.5	5.6

当采用4-1-1工艺时，其氢回收率远低于像烃类蒸汽转化气为原料的提氢回收率，如图3-50[89]所示。在产品纯度控制在99.9%（体积分数）时，即使采取四次均压，其回收率也不超过76%，见图3-51[90]。另外，如果弛放气中的氨组分直接进入PSA装置，虽然流程简单了，可一步脱除气体中所有的杂质，但氨在解吸气中难以回收，不仅会造成严重的环境污染，还会影响产品回收率，因此，该弛放气先用水洗除氨，使之降至0.1%（体积分数）以下，不干燥直接进入装置，在4-1-1工艺的操作条件下，产品氢纯度为99.9%（体积分数）时，氢回收率可由60%提高到63%左右，虽然比以干燥的原料气提氢的回收率（66%）低[91]，但是，采用了活性氧化铝和5A分子筛的复合床，省略了TSA气体干燥的预处理系统和相应的蒸汽消耗，使得装置简化，更利于推广

以合成氨弛放气为原料的PSA提氢装置，其流程图见图3-52，经过高压水洗除氨后的原料气降压至1.6～2.4MPa，进入PSA系统，产品氢从塔顶输出，解吸气中的逆放气首先进入解吸气缓冲罐，它主要是吸收逆放气流量和压力脉冲性波动，逆放后期的低压解吸气以及冲洗过程的冲洗气则进入解吸气混合罐，从那里可输出组成、流量和压力较为稳定的解吸气，供作

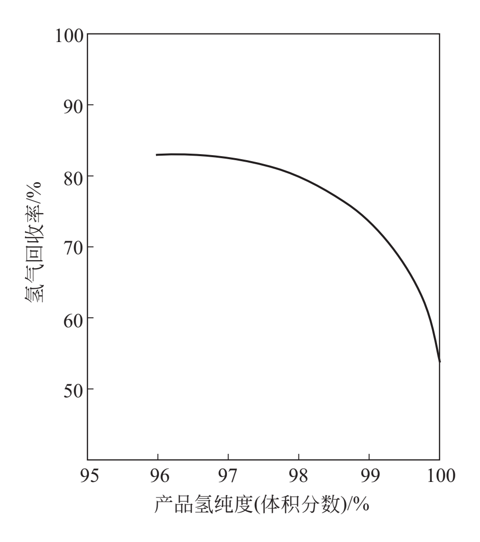


图 3-50　4-1-1 工艺产品氢纯度与回收率的关系

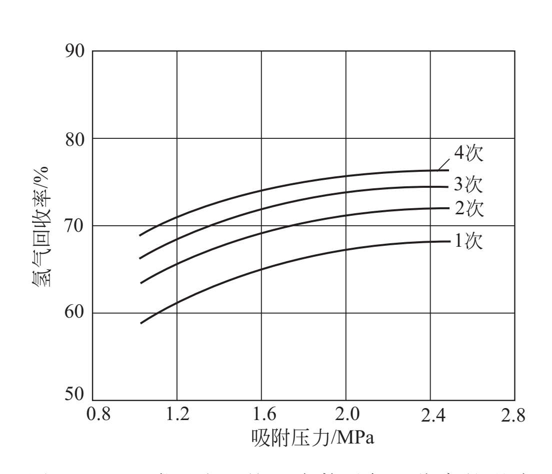


图 3-51　吸附压力和均压次数对氢回收率的影响

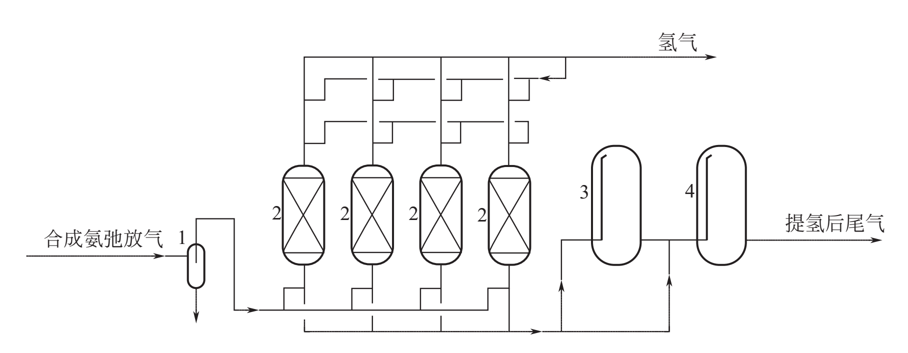


图 3-52　从合成氨弛放气中提取氢气装置的工艺流程

1—气液分离器；2—吸附器；3—解吸气缓冲罐；4—解吸气混合罐

为燃料气使用。水洗除氨后的稀氨水可通过蒸馏成浓氨水而加以回收。这类装置通常生产 H_2 为 98.5%（体积分数），其中 Ar 约为 1.5%（体积分数）、N_2 约为 0.1%（体积分数），H_2 为 99.9%（体积分数），其中 Ar 为 0.07%（体积分数）、N_2 为 0.03%（体积分数）两种纯度的氢产品，它们的露点都低于－60℃，CH_4 微量、NH_3＜1×10^{-6}（体积分数）。前者返回合成氨系统作为原料，可增产氨 3%～5%，由于合成气中惰性组分（Ar＋CH_4）浓度下降，使合成氨系统操作压力下降，节能约 8%；后者则外销到用氢市场。该技术是针对我国当时的国情而开发的，为我国小合成氨厂的增产节能和产品多样化起到了很好的作用。

（2）从焦炉煤气中提取纯氢

传统的焦炉煤气提取氢气都是采用深冷分离的方法，这种工艺对设备要求有特殊的防爆、防腐和防堵措施，而且氢气产品的纯度不超过 98%（体积分数），对于 PSA 提氢工艺而言，可在常温下获得大于 99.99%（体积分数）纯度的氢气。焦炉煤气的组成十分复杂，其主要组成（体积分数）为 H_2 54%～59%、CH_4 23%～28%、N_2 3%～5%、O_2 0.3%～0.7%、CO 5.5%～7%、CO_2 1.2%～2.5%、C_2～C_5 1.5%～3%，除了上述主要组分外，还有不少微量的高沸点组分，如苯、甲苯、二甲苯、萘、噻吩、焦油雾、硫化物等，PSA 的吸附剂处理这种高沸点、大分子组分有相当的难度，主要是很难将它们有效的解吸，从而会使吸附剂慢性中

毒。因此，这种气源在进 PSA 装置之前，必须进行预处理，将这些组分事先脱除。在这方面美国、德国、日本和我国都进行了研究，例如，有吸附、催化加氢、高压油洗和低温冷冻等方法，各种预处理方法中以 TSA 的活性炭法最为有效。另外，焦炉煤气中的氧，其沸点只比氩高 3℃，物理吸附性能几乎和氩一样，由于它的存在，会使得氢气的质量和回收率受到较大的影响，为此，在 PSA 系统中不刻意脱除氧，而在其后用催化脱氧，氢氧反应生成的水再干燥除之，使产品氢能获得满意的纯度和回收率。UCC 公司 1979 年在德国建成了世界上第一套焦炉煤气提取氢气的生产装置，回收氢为 4300m^3/h，纯度 99.5%（体积分数）[92,93]。因市场的需要，武钢硅钢片厂采用西南化工研究院的技术，于 1990 年建成我国第一套焦炉煤气提氢装置，装置规模为 2×1000m^3/h 氢气。

焦炉煤气 PSA 提氢装置工艺在 PSA 提氢工艺中是最复杂的，由多种吸附工艺组合而成，其典型流程见图 3-53，装置共分为压缩、预处理、PSA 和净化四个工序。压缩工序是将焦炉煤气从约 15kPa 压力加压至 0.9～1.6MPa，以满足 PSA 分离和氢气用户的需要，为了保护活塞式压缩机的安全稳定运行，在一级出口设置了活性炭脱萘除焦油的 TSA 设备，如果原料气中萘含量比较高，那么，在压缩机之前还需增加一套初脱萘设备；预处理工序的作用是脱除微量的高沸点组分，亦采用活性炭为吸附剂的 TSA 工艺；PSA 工序可采用 4-1-2 工艺或其它的多床工艺，使用活性氧化铝、活性炭和 5A 分子筛的复合床，主要是脱除 N_2、CH_4、CO、CO_2、C_2～C_4、部分 O_2 和水分，获得大于 99.9%（体积分数）的氢气；净化工序是由催化脱氧和干燥两部分组成，催化脱氧使用钯催化剂，可在常温至 100℃之间的温度范围内操作，干燥部分采用等压 TSA 干燥工艺（参见第 3.7.7.2 节），使用细孔硅胶和活性氧化铝的复合床层。最终氢气产品的纯度可大于 99.995%（体积分数），露点低于－70℃，其中 $O_2<1\times10^{-6}$（体积分数）、$N_2<10\times10^{-6}$（体积分数）、$CH_4<3\times10^{-6}$（体积分数）、$CO+CO_2<1\times10^{-6}$（体积分数），氢回收率为 75%。装置的电耗为每立方米氢气 0.5kW·h，仅为水电解制氢装置的 1/10。PSA 工序的解吸气用于预处理工序和除萘器的再生气，最后作为比原料气热值还高的气体，返回到焦炉煤气系统作为有用的燃料。如此高的产品纯度和如此低的电耗，以至于国内几乎所有的钢厂在过去的 10 年里都将其取代了水电解制氢装置。有文献［94］提出一种采用真空 PSA 工艺的焦炉煤气提氢装置，可省去预处理和净化工序，氢回收率可达 85%，这是比较有吸引力的，其基于真空可以实现较彻底解吸吸附剂上的重烃组分，以及为了使产品氢中

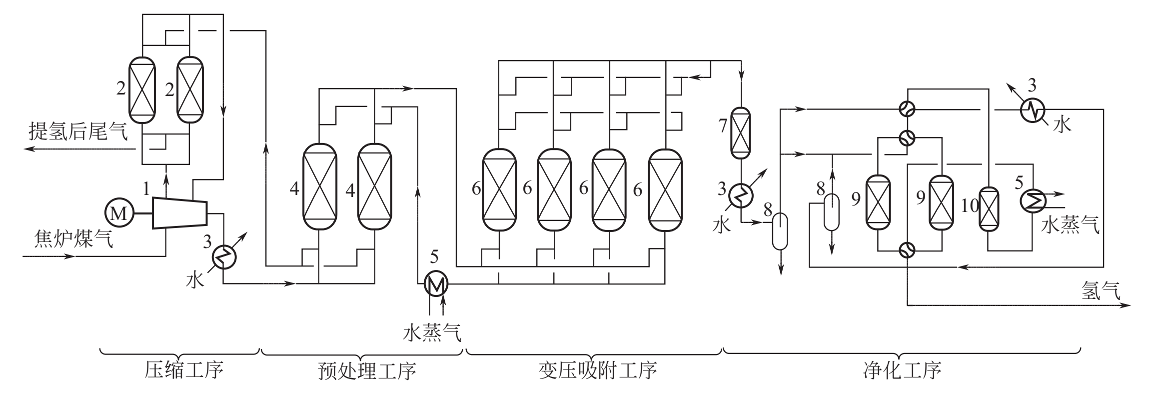


图 3-53　从焦炉煤气中提取氢气装置的工艺流程

1—煤气压缩机；2—除萘器；3—冷却器；4—预处理器；5—加热器；6—吸附器；7—除氧器；8—气液分离器；9—干燥器；10—辅助干燥器

N_2＜10×10^{-6}（体积分数），实际上在 PSA 工序出口的氢气中氧的含量已经很低，加上真空解吸的效果，使得最终的氧含量可＜5×10^{-6}（体积分数）。

上海宝山钢铁股份有限公司冷轧部 1997 年从德国林德股份有限公司（LindeAG）引进一套焦炉煤气 PSA 提氢装置，其配套了一台二级喷脱盐水螺杆式压缩机，该机用脱盐水作为注射水，除了起冷却作用外，还起到清洗压缩腔，防止萘结晶于叶轮、机壳，焦油黏附于压缩腔壁的作用，非常适用于焦炉煤气的压缩[95]。焦炉煤气压缩机是装置唯一的动力设备，是影响整个装置稳定运行的重要因素，必须慎重选择，如果购置价廉质差的压缩机，那么，今后必将为此付出不断停车中断生产的沉重代价。

（3）从甲醇弛放气中回收氢气及富碳气

以天然气为原料生产甲醇的一个突出弊病是氢气过量而碳不足，天然气生产甲醇的有关反应如下：

① $CH_4+H_2O \longrightarrow CO+3H_2$

② $CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$

③ $CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH$

④ $CO_2+3H_2 \longrightarrow CH_3OH+H_2O$

其中式①、式③为主反应，式④的反应速率远低于式③，若不考虑 CO_2 在合成反应中的作用，则合成甲醇的总反应为：

⑤ $CH_4+H_2O \longrightarrow CH_3OH+H_2$

从式⑤可知，理论上每生成 1mol 甲醇，多产出 1mol 的 H_2，如果考虑式②CO 生成的 H_2 及式④反应较式③慢得多的特点，系统中多余的氢气量更大。

甲醇合成气最佳的氢碳比 $R=n(H_2-CO_2)/n(CO+CO_2)=2.05\sim2.1$，因此，为了优化甲醇生产过程合成气应该补碳。

由于天然气中含有 N_2、Ar 等惰性组分，合成甲醇生产过程中必须定量放空（或者排入燃料管网）一部分循环气，以保证循环气中 N_2、Ar 等惰性气体的含量维持在一个较低的水平，以减少循环压缩机的功耗并提高合成转化率。通常放空量占整个循环气量的 4%左右，这部分放空的循环气即为甲醇弛放气，甲醇弛放气的典型组成见表 3-16。

表 3-16　天然气为原料生产甲醇弛放气的典型组成

组成	H_2	$Ar+N_2$	CH_4	CO	CO_2	CH_3OH	H_2O	Σ
V/%	74.05	0.83	4.99	6.40	13.03	0.63	0.07	100

传统上对甲醇弛放气的处理方法为膜分离工艺、变温吸附（简称 TSA）加变压吸附（简称 PSA）联合工艺、真空变压吸附（简称 VPSA）工艺，这些技术能耗高，且只能回收甲醇弛放气中氢气，惰性气体与含有效组分 CH_4、CO、CO_2 的气体通常用作燃料烧掉。

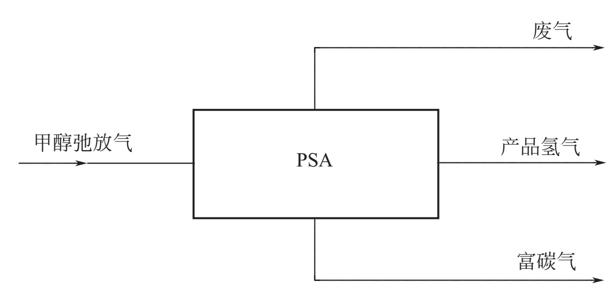


图 3-54　甲醇弛放气回收氢气和富碳气工艺

也可采用两段法变压吸附工艺等，但工艺复杂，废气压力低需再次加压才能用作转化炉的燃料。四川天一科技股份有限公司 2005 年开发出新型 PSA 工艺，工艺框图见图 3-54。甲醇弛放气有

效分离成不同的有效气体，组成见表 3-17。

表 3-17　甲醇弛放气经 PSA 分离后的气流组成

气流名称	气流中各组分体积分数/%				
	H_2	$Ar+N_2$	CH_4	CO	CO_2
尾气	74.63	0.83	4.99	6.52	13.03
氢气	99.16	0.50	0.20	0.14	—
富碳气	23.87	0.58	14.62	18.83	42.30
废气	84.58	6.9	0.91	7.61	—

这一工艺解决了甲醇弛放气中氢气和部分富碳气的提纯和回收利用问题，一则可以获得纯氢产品，二则可以有效地调节合成气的氢碳比，增加甲醇产量。向原料天然气中补碳后合成甲醇的总反应式变为：

$$0.75CH_4+0.75H_2O+0.25CO_2 \longrightarrow CH_3OH+0.25H_2O$$

上式表明，补碳后每生成 1mol 甲醇少消耗 0.25mol 甲烷，即相同的天然气量理论上可增产 33%的甲醇。当无廉价的 CO_2 来源时，可考虑回收甲醇尾气中的有效气体 CH_4、CO、CO_2 等补碳，配套该 PSA 技术的天然气制甲醇工艺流程见图 3-55。

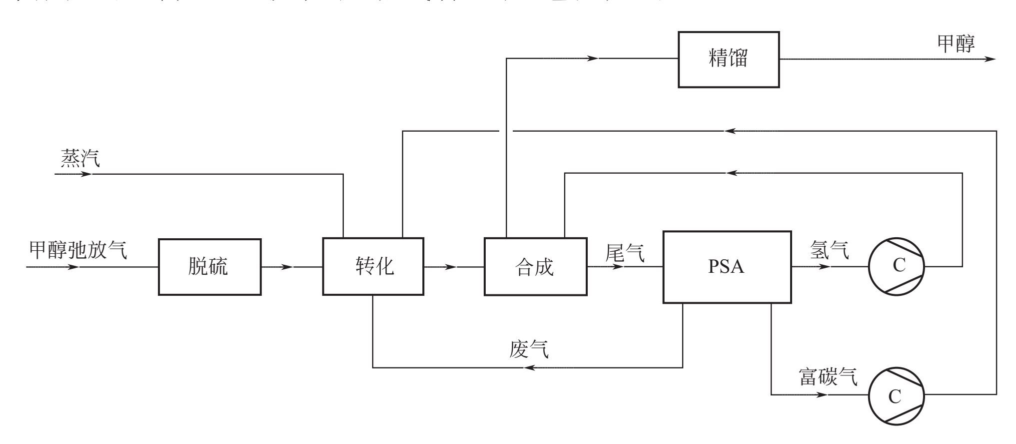


图 3-55　配套该 PSA 技术的天然气制甲醇工艺流程

（4）从炼厂气中提取纯氢

由于炼油行业对油品质量要求的不断提高，油品的加氢改质工艺被广泛采用，氢气的需求量急剧增加。为了满足炼厂生产对氢气的需要，通常采用煤、天然气、石脑油、焦化干气为原料通过水蒸气转化或绝热裂解来生产转化气，经中低变换形成变换气，再经 PSA 提纯获得高纯氢气；另一方面，在炼油生产过程中也会副产一些含氢的伴生气，如重整气、低分气、催化干气、焦化干气等，采用 PSA 提纯氢气技术也可从这些含氢的伴生气中获得纯氢，由此推动了 PSA 提纯氢气技术在炼厂迅猛发展。

炼厂提氢 PSA 的原料气的典型组成见表 3-18。

根据气源压力、组成、规模及产品氢气的要求来确定 PSA 工艺。依据再生方式，提纯氢气 PSA 工艺主要分为 PSA（常压再生）工艺和 VPSA（抽空再生）工艺。通常，气源压力较高（≥1.5MPa，G）、原料氢含量相对较高（≥60%，体积分数，下同）、产品氢气收率要求不是很高的场合一般采用常压再生 PSA 工艺；气源压力较低（<1.5MPa，

G)、原料氢含量相对较低（<60%）、产品氢气收率要求较高的场合一般采用抽空再生PSA工艺。

表 3-18　炼厂提氢 PSA 的原料气的典型组成

项　目		H_2	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	C_2	C_3	C_4	C_{5+}
煤①	变换气/%	55.24	—	5.03	1.00	38.69	0.04	—	—	—	—
天然气		72.38	—	0.21	2.73	18.08	6.6	—	—	—	—
石脑油		69.32	—	—	3.56	20.85	6.27	—	—	—	—
焦化干气		73.51	—	0.35	2.57	18.11	5.46	—	—	—	—
重整气/%		93.80	—	—	—	—	2.40	1.70	1.29	0.56	0.25
低分气/%		70.97	—	—	—	—	13.62	7.56	4.72	2.03	1.10
催化干气/%		24.90	0.97	13.08	1.02	1.23	27.67	25.2	4.99	0.75	0.19
焦化干气/%		12.07	0.71	—	3.30	0.34	58.44	20.12	3.88	1.09	0.05

① SHELL 转化炉。

1997年，镇海炼油化工股份有限公司采用西南化工研究院的VPSA工艺，建成一套产氢量为$5\times10^4 m^3/h$的炼厂气提氢装置，是世界上首次将真空技术用于大型PSA提氢工艺的生产装置。其工艺流程见图3-56。

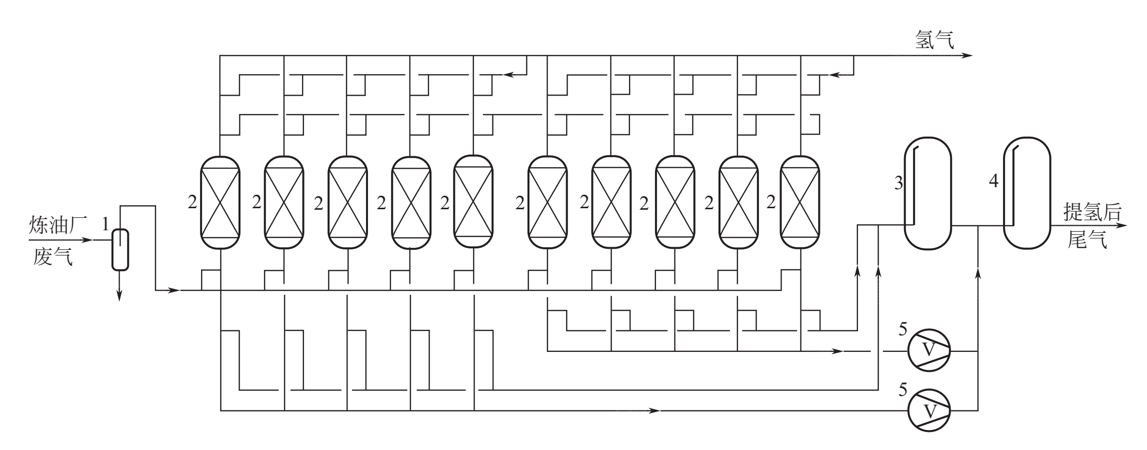


图 3-56　从炼油厂废气中提取氢气装置的工艺流程

1—气液分离器；2—吸附器；3—解吸气缓冲罐；4—解吸气混合罐；5—真空泵

该装置采用带有真空的10-3-4工艺，在逆放步骤结束后用水环式真空泵抽吸床层，代替纯氢冲洗床层解吸残留于床层的杂质。吸附压力为1.25MPa，抽空压力为−0.05～−0.07MPa。循环周期时间为800s，每床吸附时间为240s。炼厂废气的主要组成（体积分数）为H_2 86%～90%、CH_4 4%～5%、N_2 0.03%～0.1%、C_2 2.8%～3.7%、C_3 2%～3%、i-C_4 0.6%～1.1%、n-C_4 0.3%～0.6%、C_5 0.1%～0.3%、H_2O 约 0.01%，在压力1.28MPa、温度20～30℃下进入装置，经气液分离器除去液态物质后，进入由10台吸附器组成的PSA系统。原料气由入口端自下而上通过正处于吸附步骤的3个吸附器，除氢气外几乎所有的杂质都被吸附下来，弱吸附质的氢气作为产品从出口端流出，并通过管道在压力1.18MPa、温度≤40℃下输往用户。逆放和抽空出来的解吸气都汇集于解吸气混合罐，在0.01～0.02MPa压力下输往解吸气增压工序后送往燃料气管网。装置经过标定：产品氢纯度

≥98%（体积分数），其余的不到2%（体积分数）为氮和甲烷；氢的回收率96.32%；装置综合能耗为每吨氢气38.59kg标油。该装置根据需要可以在抽空和冲洗两种再生方式之间选择操作，也可以在十至五床之间切换操作。

近年来随着炼化规模的不断扩大，我国PSA工艺发展迅速。常压再生PSA工艺向大型化、多级均压、交错再生等先进技术发展。2004年，四川天一科技股份有限公司推出专利技术“带两个顺放罐的PSA工艺”，使得我国的PSA工艺技术一举达到国际先进水平。其工艺流程图见图3-57。

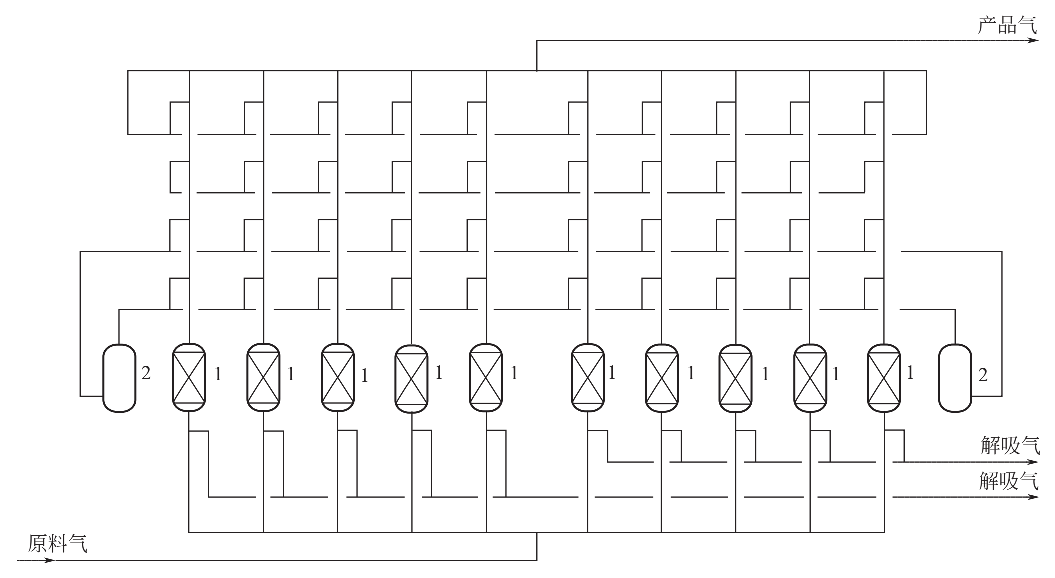


图3-57　带两个顺放罐的PSA工艺流程

1—吸附器；2—顺放罐

这种变压吸附工艺与传统工艺相比，在保证同样再生时间的前提下大大缩短顺放时间，从而具有如下优点：

① 可提高吸附剂的利用率，减小吸附塔的体积及吸附剂的用量，从而大大节省PSA的投资；

② 可以实现两个系列的吸附塔交错冲洗，具有更好的再生效果，从而提高装置的产品回收率；

③ 可实现任意故障下的程序切换及在线维修，从而保证PSA装置长期稳定运行。

这种工艺特别适用于产氢规模大于$2\times10^4m^3/h$变压吸附提纯氢气。

大多数富氢气体都具有一定的压力，而PSA分离亦需要压力，通常氢气用户也需要压力，而通过床层后的产品压力与原料气压力相比，其降低不会超过0.1MPa，因此，PSA工艺特别适合从富氢气体中回收和提纯氢气，并超过了几乎所有的其它可能分离氢的方法，表现出很明显的优越性，尤其是它达到的产品高纯度水平是其它方法都不太可能达到的。不仅如此，通过调节循环周期就能容易地调节到不同的产品纯度。不过产品的纯度应该取决于用户的实际需要，超过实际的需要就会付出回收率低的不必要的代价。当然也可以根据具体情况合理采用多种分离工艺相组合的方式，以比较低的生产成本从一种含氢气源中提取不同纯度的氢气[96]。

PSA提氢装置的吸附压力视原料和产品压力情况，通常在0.8～3MPa压力范围内，原料气的含氢浓度和压力高，均压次数就要多，那么，需要的床层数就越多，一般均压次数很少超

过 5 次。对于杂质中较强的吸附质，可通过抽空来改善其解吸情况，这并不是因为抽空的任何内在效应，而是由于吸附平衡关系在相当低的压力下仅存在相当低的吸附容量；对于杂质中太强的吸附质，应该先用 TSA 或其它工艺除之。对于富氢气体氢的浓度低于 30%（体积分数）时，宜采用抽空步骤替代冲洗，以提高氢的回收率。

PSA 提氢工艺应用领域不断扩大且发展迅速，但是，目前尚未见到有很成熟的工艺设计和优化的方法。对于重要的项目，可靠的方法仍是通过试验，然后采用放大的方法来设计工业装置，因此，迫切期望能有合适的数学模型来预测工艺的操作参数和性能，对现有工艺有效调节到最佳的操作条件提供指导。早期的 PSA 数学模型都是二元体系的[67]，而 PSA 技术的实际工业应用中处理的原料气大量的为多组分系统，可吸附组分数目不止一个，且含量较大，属于多组分主体分离的范围。在吸附热较大的情况下还需要考虑温度变化的影响。特别是 PSA 工艺是在瞬时变化的条件下操作，一个循环过程中除包括恒压的吸附和冲洗步骤外，还包括压力变化的降压和充压步骤，因此，PSA 工艺的数学处理相当困难，过分简化的模型虽比较容易求解，但与真实过程相距甚远并无多大实用价值，而较为严格的模型涉及的物性数据和传递参数较多，模型求解比较困难。不过相关的数学模型正处于理论研究，并结合实验室和工业装置数据不断开发的阶段[97～100]。西南化工研究设计院已就变换气提氢的 PSA 工艺建立了多组分主体分离的平衡模型[101,102]，对模型数值求解得到了循环稳定状态下床层内各组分在不同时间的浓度分布曲线。采用了以经验系数对理论吸附容量进行修正的方法，可以实现对实际工业 PSA 装置的模拟，此法已应用于已有 PSA 工业装置的性能评价，以及应用于新建 PSA 工业装置确定吸附剂用量和估计产品 H_2 的理论收率。

3.5.3.2 从变换气中制取合成气

PSA 工艺最初是应用于提取纯氢，后来有不少专利提出利用 PSA 技术从混合气中脱除某些特定的杂质组分，制取某些有特定用途的混合气体产品而不是纯组分产品气。例如，从烃类蒸汽空气转化气再经变换制得的变换气中制取氨合成用的氢、氮混合气或从烃类蒸汽转化气中制取合成甲醇用的氢、一氧化碳混合气等。这些专利总的思路是想用 PSA 这个操作单元去替代传统的湿法脱除二氧化碳操作单元，达到简化生产流程、减少能耗的目的。特别是从事利用 PSA 技术生产氨的流程开发工作的各家公司，把主要注意力集中在改进吸附和再生过程的方面，包括寻找新型吸附剂、探索传统的氨生产工序同 PSA 工序配合的最佳条件以及弄清联结 PSA 工序最经济有效的部位[103]。最初，这种新的氨生产工艺流程是采用 PSA 装置制取纯氢，另用低温空分装置制取氮气，然后将这两种组分混合起来。这种方法的缺点是氢气损失大、吸附剂用量多，以及氮气压缩到 PSA 装置输出的氢压力，以形成氢氮混合气要增加的能耗。1978 年，UCC 公司又开发了用氮气作为冲洗剂来再生床层，然后在 PSA 装置内完成氮的再压缩和氢氮气混合配置的氨生产过程。空分装置制得的氮气引入 PSA 装置，用于冲洗和升压的思路对 PSA 工艺本身的创新很有借鉴意义，1989 年，APCI 公司借鉴了这种思路，开发了类似于图 3-49 的从变换气中同时提取氢气和二氧化碳的 PSA 六床流程，同时提取氢氮混合气和二氧化碳[104,105]。A 系列床由 4 个并联的吸附床组成；B 系列床由 2 个并联的吸附床组成。外部氮气源是在 B 系列床处于冲洗阶段和升压时引入。B 系列输出的产品不是纯氢，而是达到化学计量比例的氢、氮混合气（H_2 ∶ N_2 为 3 ∶ 1），使氢回收率约达到 95%，而生产的高纯度 CO_2 ［99.4%（体积分数）］副产品的回收率高达 94%。然而，这种流程毕竟还要专门的空分装置。1982 年，有专利提出在烃类蒸汽空气转化气再经变换制得的变换气中，于前工序的烃类蒸汽空气转化过程中加入过量的空气，从而引入了氨合成所需的氮气，其干基组成（体积分

数）约为 H_2 60.4%、CH_4 3.82%、N_2 23.02%、CO_2 9.7%、CO 2.8%、Ar 0.26%，然后，通过一套 PSA 装置除了脱除二氧化碳外，还脱除过剩的氮气，以调整成氨合成循环用的化学计量比例的氢氮混合气，其干基组成（体积分数）约为 H_2 75.14%、N_2 24%、CO 0.13%、Ar 0.22%，再经甲烷化使 CO 转化为甲烷后供氨合成工序作为原料。这种工艺省去了昂贵的空分装置，简化了操作。1984 年，英国 ICI 公司（Imperial Chemical Industries）提出了采用前后串联的两套 PSA 装置进行净化制取氨合成气的方法，第一套是脱除二氧化碳，第 2 套则分离出 H_2、N_2、惰性气体及残余 CO。在其中一个方案中，第一套 PSA 装置类似吸附相提取产品的工艺，可用纯的 CO_2 气置换吸附后的床层，从而获得高纯度的 CO_2，以便进一步利用，如制取干冰、液体 CO_2 或尿素。

1988 年，ICI 公司将其所属的两个已趋淘汰的 450t NH_3/d 的氨厂，用其新开发的 LCA（leading concept ammonia）工艺进行了彻底的改造，并成功地投入生产，标志了 PSA 技术正式在氨厂主流程中付诸实施，还包括其它的重要工艺设备改进，使一个中型规模的氨厂能耗达到大型氨厂的水平，受到世人瞩目[106]。

1990 年，西南化工研究院根据当时国内小氨厂多而技术水平落后、能耗高和市场碳酸氢铵滞销的现状，开发了用于氨厂变换气真空 PSA 脱除二氧化碳工艺[107]替代传统的溶液法脱碳，第一套工业装置 1991 年建成于湖北省襄阳县化肥厂，成为国内首套干法脱碳装置，其规模为 5000t/a 氨，PSA 脱碳装置输出的氢氮混合气中，二氧化碳的浓度控制在 0.2%（体积分数），净化气直接用于合成氨。氨厂变换气及 PSA 脱碳净化气的组成见表 3-19。

表 3-19　氨厂变换气及 PSA 脱碳净化气的组成

组成	H_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	Σ
变换气(体积分数)/%	53.3	15.0	2.0	4.2	25.5	100
净化气(体积分数)/%	72.20	20.13	2.38	5.09	0.20	100

早期开发的脱碳 PSA 装置的缺点是氮的回收率太低，也就意味着氨的损失大。此后的十几年，该工艺在选择对氮气吸附容量小的吸附剂、增加均压次数、回收顺放气体以及提高抽空效率等方面做了很多改进，氢的回收率可达 99%，氮的回收率提高到 95%左右，与湿法脱碳（MDEA 溶液法）相比，其年运行费用约为后者的 27%[108~110]。近年来，为适应中型氨厂生产氨和尿素的需要[111,112]，国内相继开发了二段 PSA 脱碳装置，流程框图见图 3-58。

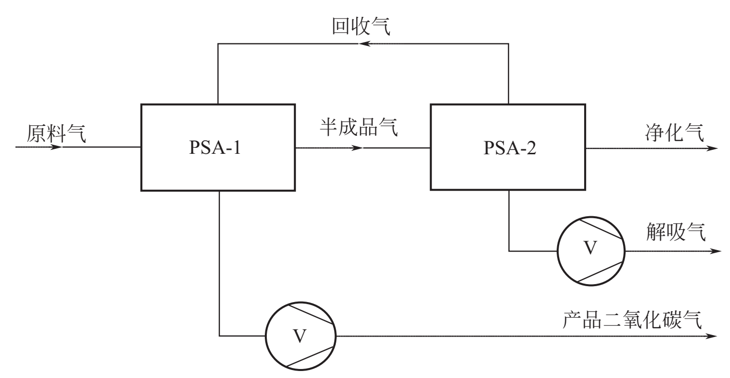


图 3-58　二段法 PSA 脱碳工艺流程

该工艺的脱碳净化气用于合成氨生产，其 CO_2 含量要求在 0.2%～0.5%，一段解吸气的 CO_2 含量要求在 98.5%以上，用于尿素生产。二段 PSA 脱碳装置由提 CO_2 系统和净化系统

两部分组成，两系统均采用多塔 PSA 工艺。变换气通过一段提 CO_2 系统将 CO_2 浓度浓缩富集到 98.5%以上供尿素装置使用，经提 CO_2 系统后的中间气进入二段净化系统进一步将 CO_2 降至 0.2%以下，以满足合成氨生产需要。此类装置的氢收率≥99.5%，氮收率≥95%，目前大中型合成氨厂普遍采用此工艺进行脱碳。

目前各类 PSA 脱碳装置在全国已超过 150 套，其中单套前后级串联的脱碳装置处理能力也已超过 $20\times10^4m^3/h$。2006 年 12 月，PSA 脱碳技术已被我国氮肥行业确定为八大节能技术之一予以推广[113]。

3.5.3.3 空气干燥及脱除二氧化碳

由于吸附剂的再生需要 14%～20%（体积分数）的干燥空气作为冲洗气，造成空气的较大损失，尽管如此，它仍然广泛用于空气压缩站的空气干燥。如果，冲洗气体可以用干燥的低压废气替代的话，那么，其常温再生优点能得到更好的体现。这里要介绍的是 PSA 作为低温空分设备的前端净化工序。低温空分设备要求输入的压缩空气中水和二氧化碳的含量必须分别低于 0.1×10^{-6}（体积分数）和 1.0×10^{-6}（体积分数），同时大型低温空分设备都有大量的干燥污氮，并且不含有 CO_2，通常都予以放空，因此，将 PSA 空气干燥及脱除 CO_2 和低温空分制氧设备相结合，前者利用后者充足的干燥污氮作为冲洗气来实现吸附剂的再生，以大幅度减少因再生而损失的干燥空气，同时又为后者提供合格和高质量的净化原料空气（同时可脱除微量乙炔），以延长其运行周期提高安全性能，可谓相得益彰。尽管 PSA 空气干燥技术的工业应用已有几十年的历史，但是用于大型空分设备的前端净化却是在 1992 年以后，这是因为在工程上的一些问题尚待解决，例如大口径切换频繁的程控阀和大容积低阻力降的吸附塔的设计和制造等。现以上海宝山钢铁股份有限公司 1997 年引进 APCI 公司技术，产氧量为 $7.2\times10^4m^3/h$ 带有 PSA 前端净化的空分设备为例[114,115]，该 PSA 装置也是国内首套用于大型低温空分装置的前端净化设备，其流程见图 3-59。

该装置有 6 个并联的吸附塔，吸附塔为立式径向流结构，直径为 ϕ3.35m、高为 23m。每塔内装填有颗粒度为 1.2～1.4mm 的活性氧化铝，水的平衡吸附容量 18%～20%（质量分数）。吸附塔通过 42 个程控阀及相应的管道相联结，最大通径的阀门为 ϕ900mm，用于冲洗。从空压机后冷却分离器顶部出来的空气（空气量为 $35.7\times10^4m^3/h$、压力为 0.53MPa、温度为 35℃）流入正处于吸附的塔，以除去空气中的水、二氧化碳和大部分碳氢化合物，净化空气；解吸气直接放至大气。每个塔都要经历吸附（A）、均压降（E）、逆放（D）、冲洗（P）、均压升（E）和充压（FR）6 个步骤，其循环时序见图 3-60。这些塔交叉循环运行，任何时刻都有 2 个或 3 个吸附塔处于吸附步骤，3 个吸附塔处于冲洗步骤。吸附时间为 9～14min，冲洗时间为 12～15min，均压、逆放时间为 0.5～1min，一个循环周期为 28min。冲洗气来自冷箱低压塔出来的污氮，其压力为 12kPa、温度为 35℃。

采用 PSA 工艺后与以往 TSA 工艺相比，由于可以常温进气和不需加热再生，因此，流程简化，操作方便，省去了水冷却塔、分子筛加热器、冷却水泵、冷冻水泵和冷冻机，可用空压机后冷却器代替直接喷淋的空气冷却塔，从而可杜绝水分或蒸汽进入吸附塔和冷箱这一类重大事故的发生。由于冲洗气是干燥污氮，质量好气量多，实际的冲洗用量是通常的 2～3 倍，并且有充足的冲洗时间，所以，净化空气中 CO_2 含量可低达 0.1×10^{-6}（体积分数）。虽然 PSA 工艺的气体损失比 TSA 工艺大 3～5 倍，但省去了再生用蒸汽，使其综合能耗仍然低于 TSA 工艺 4%～5%。该装置在降低噪声方面通过消音器和管道隔声包扎，使噪声减至 65～70dB。可靠的程控阀保证了装置能长期稳定运行。

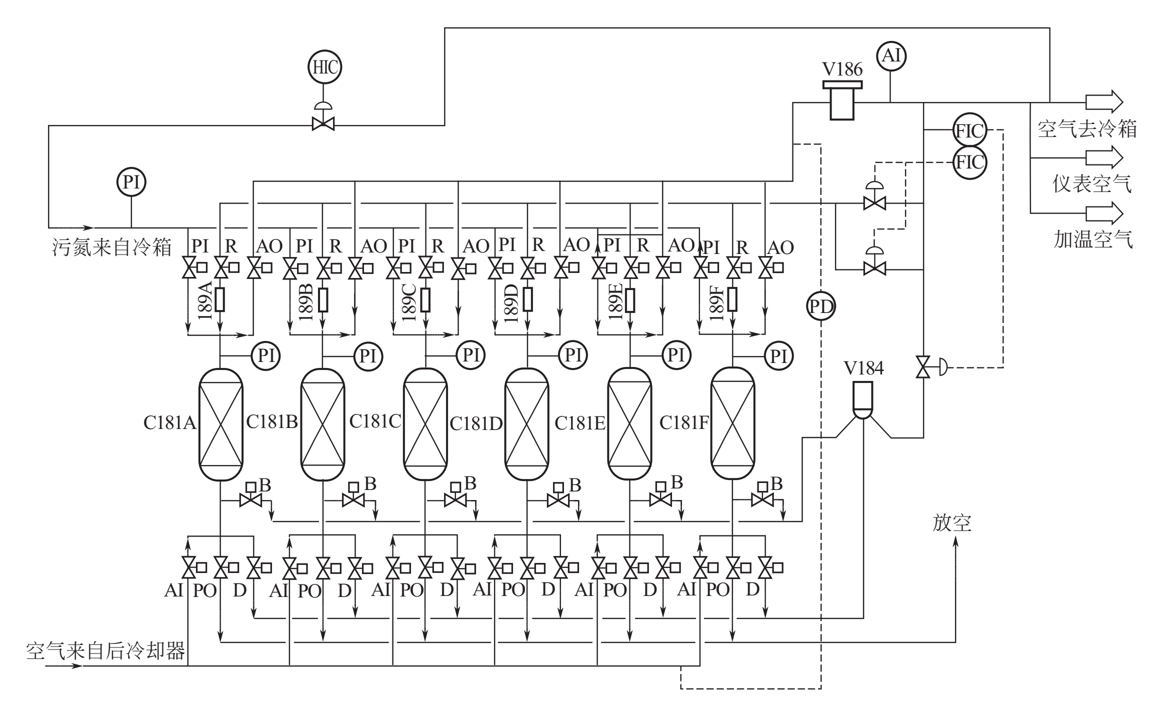


图 3-59 72000m³/h 空分设备 PSA 系统的工艺流程

C181A～F—PSA 吸附器；V184—消音器；V186—过滤器；189A～F—消音器

A	ED	D	P	ER	FR	
P	ER	FR	A	ED	D	P
P	ER	FR	A	ED	D	P
P	ER	FR	A	ED	D	P
A	ED	D	P	ER	FR	A
A	ED	D	P	ED	FR	A

图 3-60 六床工艺循环时序图

PSA 工艺作为空分装置的前端净化，对吸附剂的选择也是有讲究的，为了有效脱除水分和 CO_2，通常床层内装填吸附 CO_2 的 13X 分子筛和吸附水的活性氧化铝的复合层，13X 分子筛吸附 CO_2 的能力比活性氧化铝强，同时其吸附空气的量也多，例如，在 0.97MPa、25℃下，其单位体积吸附空气量，前者是后者的 3 倍，也就是说空气的损失量也比后者大。另外，在解吸期间吸附的空气极迅速地以绝热的方式解吸，由此温度骤降形成“冷区”，其温度可比吸附温度低 30℃，这样大的温差不利于再生，也就需要更多的冲洗气。为了克服这些缺点，文献［116］提出床层内只使用活性氧化铝一种吸附剂，其所推荐的与常用含有不到 1%（质量分数）氧化硅的活性氧化铝不同，该活性氧化铝含有约 10%（质量分数）的氧化硅，即每个颗粒均含有氧化硅而不是不同物料的混合物。这样的吸附剂吸附水和 CO_2 的性能都很好，又能改善空气损失和“冷区”现象，价格也比分子筛便宜。吸附剂的粒度也是需要关注的问题，使用比 PSA 工艺通常使用的小 ϕ2～3mm 的粒度对传质更为有利（粒度最好是 ϕ0.6～1.6mm)，因此，可以有更小的吸附床层，也就能进一步降低逆放期间的排放气体的损失。然而，小的颗粒必然会增加床层的阻力，所以它更适合用于径向流的吸附塔。文献［117］指出，

使用单一活性氧化铝床层，由于 C_2H_2 在吸附剂上先于 CO_2 转效，对后续低温装置的安全不利，因此建议使用活性氧化铝和 NaY 分子筛的复合床以克服这一缺点。目前，PSA 工艺作为空分设备的前端净化，仅有 APCI 公司和 Praxair 公司等少数厂商具有成熟的工艺和设备，国内尚未见开发出类似的 PSA 装置。

3.5.3.4 从空气中制取富氧、纯氮、纯氧

（1）从空气中制取富氧

自 1902 年德国制成第一台单级精馏的空气分离装置后的 100 年间，低温空气分离制氧、氮一直是传统和主要的方法。用非低温的方法是众所期盼的，自从合成沸石吸附剂研制成功后，在 20 世纪 50 年代和 60 年代，人们就开始对 PSA 工艺制氧进行了一系列研究，1970 年，UCC 公司首先实现工业化，用于城市污水处理的活性污泥过程。与低温法相比，PSA 工艺流程简单、操作方便、结构紧凑和投资少，所以，出现了快速发展的形势，截至 1983 年，全世界已建有约 200 套 PSA 制氧装置，规模为 1～36t/d（30～1000m^3/h）。60 年代后期，国内杭州制氧机研究所与马鞍山钢铁公司、武汉钢铁公司、大连红光化工厂等联合进行过 PSA 制氧实验室试验，1975 年哈尔滨化工研究所与阿城县灯泡厂合作建成了 3.5m^3/h 分子筛 PSA 制氧装置，1978 年，丹阳化肥厂建成一套 5t/d（折合纯氧）的四床 PSA 装置[118]，用于重油气化制合成气，所用富氧浓度为 50%（体积分数），单位能耗为 0.9kW·h/m^3，当时国内装置总体水平与国外相比相差甚远。

PSA 制氧是依据吸附平衡原理选择分离，吸附剂采用合成沸石，通常是 5A、13X 分子筛。因为分子筛对有较强四极矩的氮具有选择吸附的性能，氮/氧的分离系数为3.0～3.5[119]，因此，在 PSA 制氧装置中吸附脱除空气中所含的 78%（体积分数）氮，使氧得以浓缩。由于氧和氩的平衡吸附容量几乎没有差异，因而空气中所含的 0.93%（体积分数）的氩亦被浓缩，致使产品氧中的氩含量达到约 5%（体积分数），实际运行中，氧的最高浓度为 95%（体积分数）。早期 PSA 制氧装置沿用类似 PSA 制氢的方法，采用 3～4 床工艺，解吸方式有常压冲洗和抽空两种。空气作为原料首先经压缩至 0.2～0.5MPa 压力，然后冷却至 27～49℃，分离掉冷凝水后进入装填有 5A 分子筛的吸附塔，N_2、CO_2、H_2O 被吸附除掉，氧产品的典型纯度为 90%～93%（体积分数），所以，通常也称为富氧。与 PSA 制氢相比，5A 分子筛在吸附选择性方面就非常低，因此，欲获得高纯度和高回收率就十分困难，根据操作条件和产品纯度，氧的回收率在 30%～60%，其单位能耗为 0.8～1.4kW·h/m^3。由于能耗较高，只能在小型规模与低温法竞争。自 1983 年后的 10 年间，制氧吸附剂和工艺过程都有了许多重大的改进，使得单位能耗逐渐下降至 0.35kW·h/m^3，装置能耗达到了低温法制氧的最好水平，制作超过 5000m^3/h 的大型 PSA 制氧装置已成为可能，从而在应用领域扩大了与低温法的竞争。现在全世界约有超过 20%的 O_2 和 N_2 是用 PSA 工艺生产的，而这一比例还在不断的增加。我国从 1993 年以来，同样在开发更好的吸附剂和选择更合理的循环以及大通径快开关程控阀方面取得显著的进展，目前在这方面已经达到国际先进水平。

要减少装置投资和改善分离的经济性，吸附剂的性能是最重要的，因此，如何改进制氧吸附剂的吸附选择性始终是人们研究的重点，A 型、X 型分子筛是最早发现具有 N_2/O_2 选择性的制氧吸附剂，先是使用 5A 分子筛，稍后较多地是使用 13X 分子筛，因为后者的分离系数要大些，后来吸附剂的改进主要集中在二者基础上的离子交换改性上。由于 Li^+ 是半径最小的金属离子，有高的电荷密度，能给出强的局部正电场，对四极矩较大的氮的作用力更强，因此，从 20 世纪 80 年代开始，国外主要对 Li^+ 改性分子筛进行系统的研究，特别是进入 90 年代后

取得明显的进展，主要表现在低硅铝比 X 型分子筛［称为 LSX 分子筛，其晶胞组成为 $Na_{96}(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96} \cdot 366H_2O$］的合成和调整 Li^+ 在晶胞中的位置，进一步提高氮的吸附容量，以及由单纯的 Li^+ 到含有混合离子的分子筛，它不仅能提高分离性能，还能减小锂盐用量从而降低吸附剂的成本。LiX 分子筛对氮的吸附容量比 NaX 高约 50%，分离系数从 13X 分子筛的 3 提高到 7～10，在同样条件下，其氧回收率从 13X 分子筛的 30%提高到 70%以上，LiX 分子筛与几种典型 VSA 制氧吸附剂的性能比较见表 3-20[120]。

表 3-20　典型 VSA 制氧吸附剂的性能比较

性能比较项目	分子筛吸附剂			
	NaX	CaA	CaX	LiX
空气处理能力/(gmol/g)	2.80×10^{-4}	4.20×10^{-4}	5.10×10^{-4}	8.60×10^{-4}
氧回收率/%	47	54	71	82
真空泵参数/(mL/gmol)	6.71×10^{4}	6.81×10^{4}	7.29×10^{4}	6.89×10^{4}

注：对于所有情况，操作条件为：抽空开始时，$p=101.3$kPa，$T=25$℃，YN2＝0.79（体积分数）。

抽空结束时，$p=20.3$kPa，$T=25$℃，YN2＝1（体积分数）。床层空隙率＝0.37。

它的另一优点是最佳操作压力比低（即吸附压力与解吸压力之比），操作压力比是决定过程能耗的重要因素，工业上常用的操作压力比是 4 或更高，而 LiX 分子筛在降到 3 时，回收率基本保持恒定，即使降到 2 时，回收率仍然能维持在 50%左右，这样就可以大大降低能耗[121]。而 Li-LSX 在 Li^+ 理论交换度为 100%时，对氮的吸附容量比 LiX 大 1.5 倍左右，效果更好[122]。国内北京大学化学学院气体分离净化中心（北京北大先锋科技有限公司前身）在 1997 年试制成功新型制氧分子筛，定型为 Pu-8 型[123]，性能达到国外名牌新产品水平，在用于制氧装置中，其吸附剂装填量仅为常用分子筛的 20%～25%，氧回收率达到 65%～70%，单位能耗达到 0.32～0.35kW·h/m^3。

工艺流程的进展主要体现在将预处理床与主吸附床合二为一、降低吸附压力和真空解吸、吸附床数由四床→三床→二床，以及在循环过程中着眼于循环各步骤的设置和顺放气的充分回收及利用。工艺流程的进展为：

① 主吸附床是进行空气分离制氧，而该吸附剂同时更强烈地吸附水和 CO_2，以致会严重影响对 N_2 的吸附，为此，早期在主吸附床之前还设置了装填有活性氧化铝或 13X 分子筛的预处理床以先期脱除水和 CO_2。以后改进为合二为一，将两种吸附剂装填于一个床层，原料端装填预处理床的吸附剂而产品端装填主吸附床的吸附剂，形成复合床层，简化了流程节约了投资。

② 早期的 PSA 制氧装置全部在大气压力以上运行，由于原料气的压缩能耗与压缩比成正比，吸附压力越高其能耗也越大，床层死空间气体损失也越多，所以，氧回收率较低。而采用真空解吸，吸附就可以在接近大气压力的低压下进行，因而节约了压缩能耗。而抽真空的负载仅是吸附相组分，与压缩原料空气相比负载较低，而且抽空过程中床内真空度是逐渐提高的，只有到抽空至最后阶段才达到较高的压力比。加上新型制氧吸附剂对 N_2 的吸附容量大，即使降到常压再生也不能获得有效的解吸，必须进行抽空解吸，同时在低操作压力比下分离效果更佳或者说吸附容量差值更大，因此，装置操作压力都趋向于低压。目前，在众多流程中，大体上可归纳为 PSA、VPSA 和 VSA 三种。PSA 即高于大气压力吸附（0.2～0.5MPa），常压解吸，优点是机组简单对分子筛要求低，缺点是能耗太高（约 0.7kW·h/m^3），仅适宜于小型装置（＜15t/d）；VPSA 即略高于大气压力吸附（＜0.1MPa），真空解吸，能耗较低，机组相

对较复杂；VSA 即常压吸附（<10kPa），真空解吸（解吸压力为 15～40kPa 绝压），能耗低，设备简单，但对分子筛要求较高。

③ 中大型装置都采用 VPSA 或 VSA 工艺，而它们又大都使用三床或二床流程，目前，有三床逐步向二床过渡的趋势。三床优点是能连续供氧，产品气压力比较平稳，能耗亦较低；缺点是分子筛用量和阀门数量较多，投资偏高。二床因为少一个床，吸附剂用量减少 1/3，循环周期缩短 1/3，吸附剂利用率提高，设备成本降低。缺点是能耗比三床略高，并且间断供氧造成产品气压力不稳，为此需要更大的产品缓冲罐。三床和二床装置之间进行比较，并不能确定哪一个有经济上的明显优势，因此，要根据每一个设计的精确的经济环境来确定采用哪一种装置。还有一种是单床制氧工艺，其投资省、占地小、装置配套组件少和操作简单，但由于具有压缩和抽空双向功能的进料鼓风机/真空泵仅有有限的差压能力，并且在高压比下效率低，只有在低真空度情况下操作才能形成较高的抽气效率，所以对吸附剂的性能要求高，目前这种工艺应用还不多，例如用于水产养殖业。

循环的进展主要体现在以下方面[124,125]：其一是在真空状态实施冲洗将获得更好的再生效果，可以用产品气也可以用顺放气，通常在抽空的后期；其二是抽空结束后，床层直接从环境吸入空气进行最初的充压，可降低能耗；其三是在吸附床与已抽空床之间实施均压，以增加产品回收率，均压可以在二床的产品端之间进行，也可以在二床的产品端与原料端之间进行，或在二床原料端之间进行，以避免再生后床层产品端吸附剂的污染，另外，发现适当控制均压过程的时间，使两床均压后维持一定的压差，限制杂质组分的解吸，回收床层内纯度较高的余气，其效果优于完全均压；其四是在床层充压期间实施从产品端和原料端同时充压，达到压缩吸附前沿的效果；其五是在一个时序段同时实施两个步骤，例如产品端均压的同时实施原料气充压，或产品端均压的同时对降压的床层实施抽空，不仅能节省循环时间，特别是后者还能改善均压气体的质量。

图 3-61 是一个典型的二床 VPSA 制氧装置流程[126,127]，吸附床内装填有 13X 分子筛和 Li 分子筛，选择性吸附 H_2O、CO_2、C_mH_n 和 N_2，而让 O_2 和 Ar 分子通过，从而获得纯度为 90%的氧产品。当分子筛饱和后，进行切换真空再生。吸附床的每个循环包括吸附、均压、抽

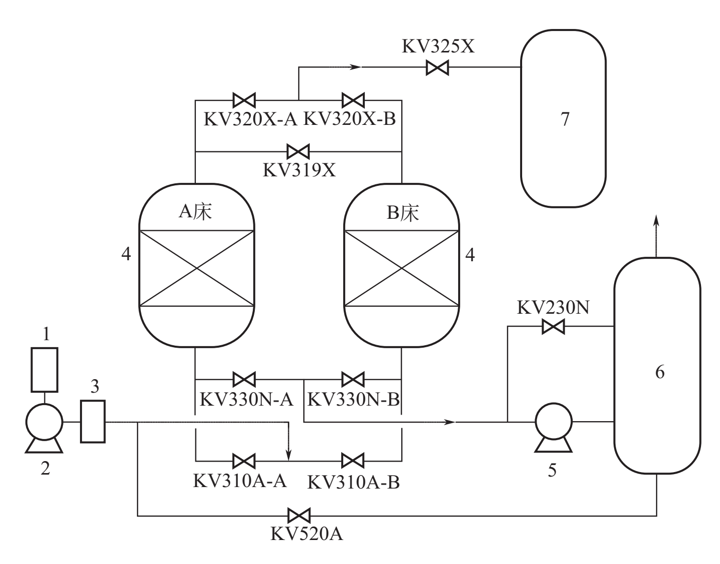


图 3-61　Praxair 公司的 VPSA 制氧装置工艺流程

1—进口消音器；2—鼓风机；3—出口消音器；4—吸附器；5—真空风机；6—分离消音器；7—产品储气罐

空、抽空冲洗、充压等 12 个步骤，周期时间为 25s，每个阀门一年的切换次数可达 150 万次。吸附在 124～152kPa 压力下进行，而解吸在 48～83kPa 压力下进行，为此设置了一台罗茨鼓风机和一台罗茨真空泵，并由同一台电机驱动。氧气缓冲罐用于存储产品氧，使吸附床的间断供氧变为连续供氧。装置生产能力为 $4444m^3/h$ 纯氧，单位能耗为 $0.33kW \cdot h/m^3$。

变压吸附制氧装置运行过程在床层中会形成“冷区”。即在床层原料端的温度，特别是在两种不同吸附剂层界面上，温度可降至－20℃甚至更低，即使只有一种吸附剂，同样会产生“冷区”。这种由吸附热引起的现象在实验室规模的吸附柱上观察不到，因为环境的热量很快就弥补这种床层热量的不平衡。而在吸附塔直径超过 0.6m 时，“冷区”现象就能观察到，直径越大越明显，它对装置运行性能产生十分不利的影响。究其原因主要是由于吸附剂快速强制解吸水分，瞬间来不及从周围吸取大量热量，只能消耗床层本身热量而导致热量不平衡形成“冷区”。如果用干燥空气进行空气吸附分离，就不会出现“冷区”[118]。复合床中使用不同吸附剂之间产生的“冷区”现象，可以通过恰当的吸附剂组合来减轻“冷区”的程度。另外，制氧装置对环境温度比较敏感，特别是低于设计温度的情况，因此，对于环境温度可能低于 5℃的地方，制氧装置应该安装于室内，并且在原料空气进入装置之前设置空气加热器，以避免或减轻环境温度对装置的影响[128～130]。

在制氧装置大型化之前，基于 Skarstrom 循环的微型 PSA 制氧装置的开发，始于 20 世纪 60 年代末，我国军事医学科学院卫生装备研究所与杭州制氧机研究所合作，率先研究用于医用的分子筛制氧机，20 世纪 70 年代初投入使用[131]，国外则在 1975 年开发成功[69]，此后发展迅速并形成一定规模的市场，从医用制氧机推广应用到家庭保健、高原旅游便携式制氧机和战斗机机载制氧机等方面。微型 PSA 制氧机包含有小型空气压缩机、两个吸附塔和相应的阀门组合成整机供应，氧气纯度为 85％～95％（体积分数），制氧能力在 2～25L/min[132]，通常＜10L/min，虽然氧回收率较低，为 10％～30％，但其功率通常不超过 500W，压缩机噪声可低至 32dB。然而，直至 90 年代以后我国微型制氧机在质量上才有明显提高，并有数家公司小批量生产。制氧机小有小的难处，由于使用对象是人，质量可靠性是第一位的，也是最重要的，提高质量、使用安全、降低成本、增加品种是我国微型制氧机今后努力的方向。

变压吸附制氧虽然没有变压吸附制氢那么多吸附塔、阀门和复杂的自动控制，但是，要设计、建设和操作好一套理想的制氧装置并非易事。制氧装置操作压力低、循环时间短，对低阻力降、气流分布均匀的吸附床和快开闭、长寿命的阀门以及匹配合理的机泵提出了十分严格的要求，而在这些方面，我国与国外著名厂商相比还有不同程度的差距。欲使变压吸附制氧技术进一步发展，除了开发更有效的吸附剂外，需要创新工艺设计去扩大其应用范围，以及开发与大型化相适应的真空泵。当然，吸附剂领域的新发现将会对这个技术产生重大影响，期望开发出对氩有选择吸附的吸附剂，以提高制氧、制氮技术的效能。

（2）从空气中制取氮气

从空气中制取氮气由于可以采用两种性质的分子筛而形成两种截然不同的 PSA 工艺：一种是基于平衡分离原理，采用 5A 分子筛为吸附剂的工艺，如图 3-48 所示从吸附相提取产品的工艺；另一种是基于动力学分离原理，采用碳分子筛（$CMSN_2$）为吸附剂的从气相提取产品的工艺。后者工艺简单、能耗低，已得到广泛应用。碳分子筛空气制氮的基本特点是：其一，对氧、氮的平衡吸附容量很接近，如图 3-62(a) 所示[133]，而且其吸附氧的量略大于氮，性质更类似于活性炭，无法进行氧、氮分离；其二，由于碳分子筛的微孔形如狭缝，不同于沸石分子筛微孔的瓶颈状，当氧、氮分子在通过其微孔尺寸接近氧、氮分子大小（0.3～0.4nm）的

狭缝时，较小的氧分子（0.28～0.4nm）和比较大的氮分子（0.30～0.41nm）虽然二者尺寸仅有0.02nm之差，在吸附开始后的较短时间内，氧的扩散速度比氮快得多，这种扩散速度上的差异使氧即使在很低的平衡选择性下，也成为被优先吸附的组分，从而使大量的氧被吸附而达到分离的目的，从图3-62(b)中可看出[17]，几分钟后氧的平衡吸附容量已达到饱和值的80%，而氮在同样时间其吸附容量才不到5%；其三，空气中的H_2O和CO_2的分子直径均为0.28nm，与氧一起吸附，但对氧的吸附容量几乎没有什么影响，而Ar的分子直径为3.83nm，与氮一起富集于气相。

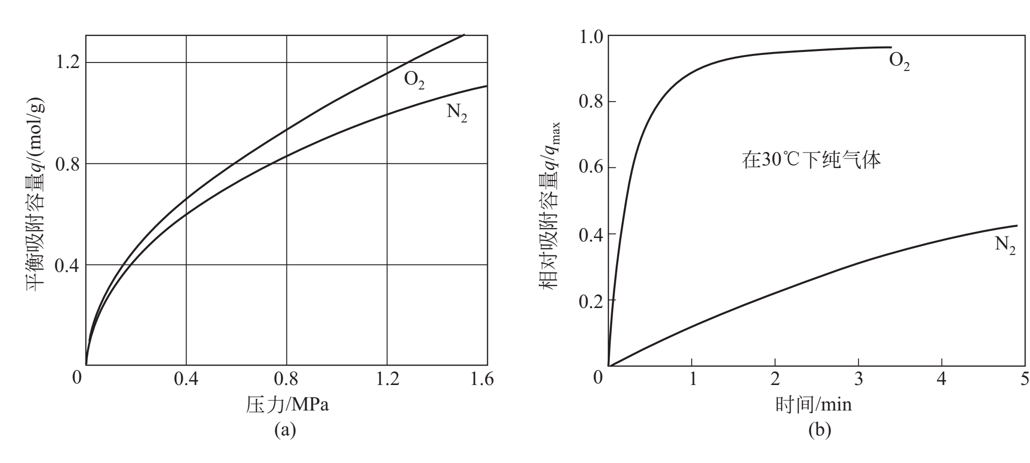


图3-62 在BF碳分子筛上氧、氮吸附等温线（a）和吸附动力学（b）

基于不同吸附动力学的二床PSA提取氮气的完整循环，由下列四个步骤组成：

① 在高压下吸附，并提取纯氮；

② 二床之间进行均压；

③ 包括产品冲洗的逆向降压，此期间废气放空；

④ 从原料端用原料气和从产品端用产品气对床层充压。

以上循环方式又称为BF-PSA循环[19]，在吸附步骤，吸附时间的长短十分重要，从图3-62(b)中可看出，在第一分钟时间，氧的相对吸附容量明显大于氮，最大的差别在第一和第二分钟之间，如果时间太长将达到平衡从而失去选择性，时间太短则造成吸附不充分，最佳的吸附时间（半个循环时间）为60s左右。碳分子筛制氮装置于1976年工业化，其工艺流程见图3-63[134]。

该工艺是由三个主要部分组成，即空气供给和净化、空气吸附分离和氮气储存与供应。空气供给和净化部分主要包括压缩机、冷干机、过滤器和油吸附器。碳分子筛最怕压缩机所带油雾污染而失效，先经过冷干机和过滤器脱除大部分水和绝大部分油雾，再最终通过油吸附器使残油含量小于0.1mg/m^3。空气吸附分离部分主要包括两个装填有碳分子筛的吸附塔、相应的阀门管道和放空用的消音器。氮气储存与供应部分主要包括氮气罐、压力及流量调节阀和自动控制装置。空气经空气压缩机压缩至0.8MPa，经净化后送至正处于吸附步骤的吸附塔，O_2、H_2O和CO_2被吸附，从塔顶输出的是N_2+Ar产品。装置有很大的操作弹性，通过对流量的调节，很容易控制氮产品纯度从95%至99.9%（体积分数），其中氩含量在1.2%至1.5%（体积分数）之间变化，气体露点为−40℃左右，氮回收率为29%～50%。产品中氧含量控制得越低，产品回收率就越低，能耗就越高。当氧含量控制到小于0.1%（体积分数）就不经济而需要采用化学法将其脱除。吸附时间通常控制在60～120s，当氧欲从塔顶穿透时就切换再

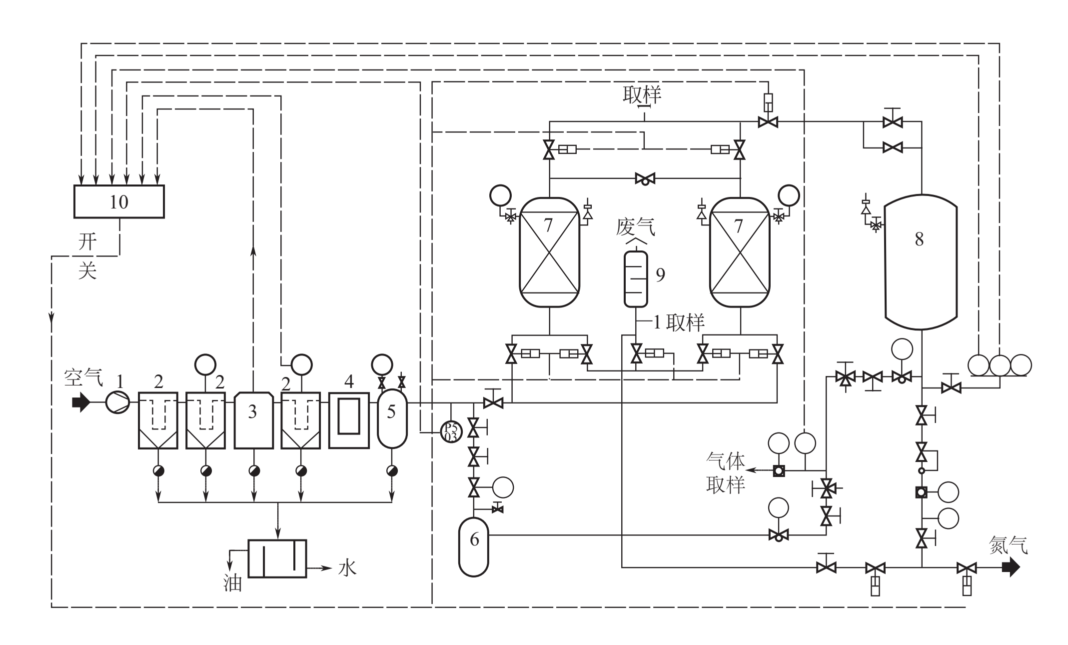


图 3-63　在 BF-PSA-N_2 工艺流程

1—压缩机；2—过滤器；3—冷干机；4—油/水分离器；5—油吸附器；

6—缓冲罐；7—吸附器；8—氮气罐；9—消音器；10—控制系统

生，首先与已再生好的另一塔均压，然后逆放以及产品冲洗，最后对床层实施充压至吸附压力。一塔吸附另一塔再生切换循环。装置的经济性取决于产品的纯度和流量，图 3-64 表示了产品氮纯度与比电功率和比产氮率的关系[134]。当产品氮中氧含量（体积分数）从 2%降至 0.1%时，比电功率指数级地上升，特别是在氧含量（体积分数）从 1%降至 0.1%时，比产氮率下降 50%，也就是说，在比产氮率相同的情况下，装置投资和能耗将增加 40%～50%。

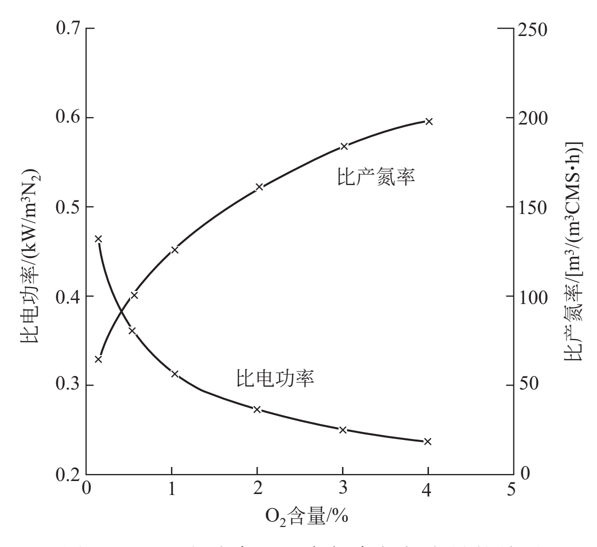


图 3-64　比电功率和比产氮率与氧含量的关系

碳分子筛 PSA 制氮工艺经过近 30 年的历程，其工艺步骤进行了很多改进，主要是均压方式，但是对氮的回收率影响不是很大，所以，无论国内外其流程和工艺操作方式几乎相同。吸附塔也可以抽空再生，氮回收率和产氮率都有所上升，特别是在氮纯度较低的情况下，但工艺复杂度和能耗也相应增加，因此，目前市场上以常压再生工艺为主。欲获得高纯度氮产品，通常是在 99.9%（体积分数）基础上，采用钯催化剂配氢脱氧至$<1\times10^{-6}$（体积分数），氮气中残余氢的含量为 0.1%～1%（体积分数），此时气体露点将低于 0℃，可以用作焊接和退火操作的保护剂，如果再进一步吸附干燥，可获得低露点高纯度氮气。在有些对氢有严格要求的场合也有采用碳载型催化剂或铜催化剂脱氧或 $YBa_2Cu_3O_7$-X 催化剂[135]。总之，影响装置性能最关键的因素仍然是吸附剂的性能，通常较小的微孔，其

吸附时间较长，而氮产率较低[136]。目前，国外最好的碳分子筛的比产氮率在低纯度氮范围［97%～99.5%（体积分数）］比图3-64所示的有所提高，国内的碳分子筛与国外相比，在比产氮率和机械强度上仍然存在一定的差距。提高碳分子筛质量，改善吸附塔结构和开发直接生产高纯度氮产品方面尚有发展空间。

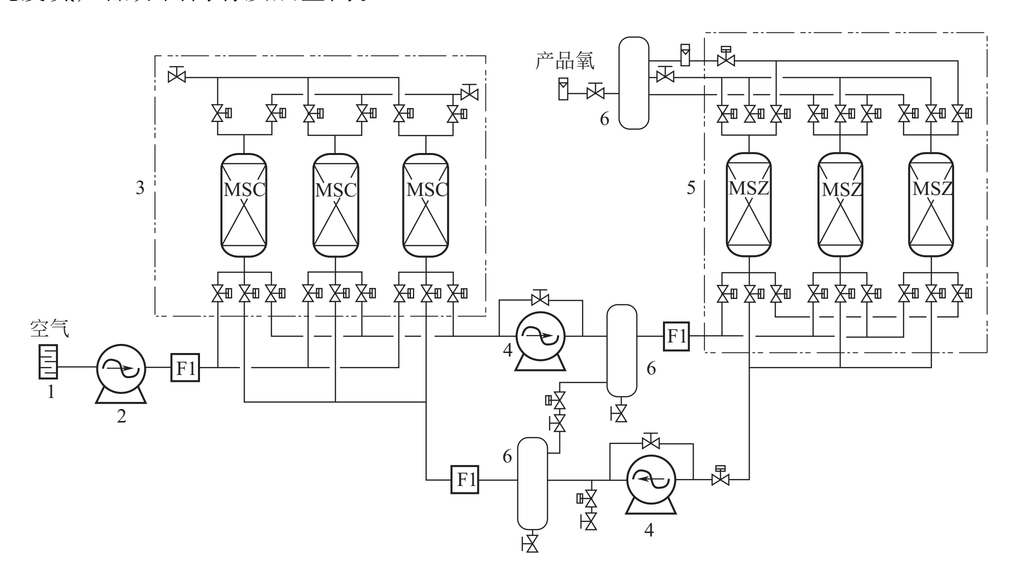


图3-65　PSA从空气中制取纯氧工艺流程

1—消音器；2—鼓风机；3—前级PSA系统；4—真空泵；5—后级PSA系统；6—缓冲罐

（3）从空气中制取纯氧[137～139]。

当从空气中提取纯度大于95%（体积分数）的氧气时，可以通过两套PSA系统串联组成的工艺流程而得以实现，前级采用碳分子筛的PSA系统，后级采用沸石分子筛的PSA系统，如图3-65所示。在前级，氩作为非吸附组分随氮从塔顶离去，解吸气富氧纯度最高可为80%（体积分数），由于大部分氩已经除去，它作为后级的原料去进行氧、氮的分离，从而可获得纯度大于99.5%（体积分数）的氧气，氧回收率可达30%～35%。当然，也可以采用前级是分子筛而后级是碳分子筛的流程，前级获得95%（体积分数）的富氧作为后级的原料，在后级主要进行氧、氩的分离，其提取的氧气纯度为99%～99.3%（体积分数），氧回收率为10%～20%，后一种组合由于前级分子筛对氧、氮的分离系数小，造成氧的回收率低，而后级由于氩含量高，其分离较为困难，所以，总体上的效果远不如前一种组合的工艺好。即使采用前一种组合，复杂的操作因素和每级操作的最佳化也是实现PSA制取纯氧的关键。

3.5.3.5　天然气净化

天然气通常含甲烷95%（体积分数）以上，余者主要是C_2～C_6的烃类和氮以及微量的酸性气体如二氧化碳和硫化氢等。当其作为化工原料例如用于生产氯代甲烷产品时，为了不产生副反应以保证产品质量，必须脱除C_2以上烃类［≤0.01%（体积分数）］，又如生产二硫化碳时，要求C_2以上烃类≤0.4%（体积分数），以减轻反应管、反应器填料的析碳结垢等。传统的方法如低温分馏法、油吸收法等能耗高和脱除精度不够，而PSA法则脱除精度高和能耗低，是理想的天然气净化方法[140]。该工艺采用从气相获得产品的流程[141～143]，被吸附的组分是C_2以上烃类和酸性气体，乙烷是杂质中最难吸附的组分，产品气中乙烷含量最低可控制在10×10^{-6}（体积分数）以下。装置可在0.3～3MPa范围内任一压力下吸附操作，吸附剂可以

是活性炭、分子筛和活性氧化铝，可以采用单一吸附剂或是复合吸附剂。再生可以采用常压冲洗和真空解吸两种方式，常压冲洗再生时的甲烷产品回收率为 45%，真空解吸时可达 65%，解吸气是含 C_2 以上烃类和酸性气体较高的天然气，仍然可以作为燃料使用。

3.5.3.6　从煤层气中浓缩甲烷

煤层气又称为煤矿瓦斯气，是煤矿伴生气，每立方米煤可产 15～30m^3 煤层气，我国是产煤大国，每年约有超过 30 亿立方米的煤层气放空，其主要组分是甲烷、空气。我国以低浓度煤层气为主，其 CH_4 浓度（体积分数）一般为 20%～45%，对于它的开发利用，特别是它的浓缩提纯，一直是国内外所关心的课题，即将混合气体中的其它组分（主要是氧气和氮气）分离出去，使 CH_4 浓度（体积分数）提高到 50%～90%。在 20 世纪 80 年代初期，美国[144]、德国[145,146]和我国[147]都研究和开发了以活性炭或碳分子筛为吸附剂的变压吸附法从煤层气中富集甲烷。其分离的关键组分是甲烷和氮气，由于甲烷在吸附剂上的吸附能力比氮强，所以，其 PSA 工艺均是从吸附相提取产品的工艺。采用 2～4 个吸附塔，由于煤层气抽出时的压力很低（略高于大气压力），通过压缩至吸附压力（通常为 0.5～0.8MPa），富集的甲烷是从吸附相提取出来，不用置换步骤，CH_4 浓度即富集至 50%（体积分数），可用于燃烧；采用置换步骤可富集到 80%（体积分数）以上，则可用于化学加工。由于甲烷和氮的分离系数不是很大，需要的置换气体就较多，置换出来的气体中 CH_4 的含量比原料气中的 CH_4 略高，可以回到原料气中，此时，其 CH_4 回收率可达 90%。1987 年曾在河南焦作矿务局建成一套处理能力为 500m^3/h 的煤层气浓缩工业试验装置[148]，然而，至今国内外仍未见有工业装置运行的报道，其原因可能主要是安全问题，甲烷在空气中的爆炸极限（体积分数）为 5%～15%，因此，在运行过程中总有一部分气体浓度处于爆炸范围内，为此，对于煤层气富集之前首先需要脱氧，特别是将浓缩的甲烷用于生产甲醇等化工原料时，必须先除去其中的氧，以保证安全操作。

脱氧后 CO_2 的浓度会有较大幅度的增加，如采用平衡型吸附剂，则不利于甲烷的富集，因为，在吸附过程中，CO_2 在吸附剂上的吸附力比甲烷、氮强，因此，它和甲烷一起被富集，影响了甲烷的浓度和利用，也给吸附分离技术带来了难度。为了得到没有 CO_2 的富集甲烷，就需要两套串联的变压吸附装置。其流程过程是煤层气经压缩机加压至 0.2～0.4MPa 压力后，进入 PSA-1 工序，在此煤层气中的 CO_2、水以及少量的硫化物等杂质得到脱除。

同时，甲烷和氧、氮在气相得到富集，从吸附塔顶部输出至 PSA-2 工序，在此甲烷和氧、氮进一步分离，甲烷在吸附相获得最终的富集，通过抽空作为产品输出装置。如采用动力学分离型的碳分子筛，则只需一套 PSA 装置即可从气相获得甲烷＋氮的富甲烷产品[18]，甲烷浓度（体积分数）＞93%[19,21]。

对于以甲烷为原料生产甲醇来讲，由于氢多碳少，煤层气非催化燃烧脱氧生成的 CO_2 和 CO 对生产甲醇反而有利，改善了氢碳比，提高了甲醇的产量[149]。

煤层气浓缩甲烷之前增加脱氧工序，也增加了浓缩甲烷装置的投资和生产成本，降低投资和生产成本利于推广，是今后需进一步研究的方向。

3.5.3.7　从混合气中提取二氧化碳

可供工业回收的富 CO_2 气源有两大类，即天然 CO_2 气源和工业副产气源。天然 CO_2 气源有富 CO_2 天然气或油田伴生气，其 CO_2 含量波动范围很大，在我国广东、吉林、山东和江苏等地，有些天然 CO_2 气井含量很高［约 99%（体积分数）］，利用井口压力直接经除尘、干燥、脱除重烃和硫化物后即可使用。而工业副产气源又可分为工业排放的废气和生产过程中

的副产气，含有 CO_2 的工业废气占全球工业排放废气的大多数，加剧了全球的温室效应，但是，CO_2 又是涉及国民经济各个领域的重要的工业气体，自从 PSA 工艺开发成功后，人们很快就想到应用它从含低浓度 CO_2 废气中回收 CO_2。特别是燃烧废气，诸如高炉废气、烟道废气和窑气等，其 CO_2 含量（体积分数）在 9％～40％，其余大部分是氮气和一些氧气。由于 CO_2 的沸点与氮、氧相差很大，吸附剂优先选择吸附 CO_2，所以，其 PSA 工艺是从吸附相提取产品的工艺。硅胶、活性炭和 13X 分子筛都是理想的吸附剂，它们吸附 CO_2 的能力依次增强，但解吸难度也依次增加。该工艺通常采用 2～5 个吸附塔，采用硅胶吸附剂的吸附压力为 0.5～0.8MPa[150]，采用高质量活性炭为吸附剂时，吸附压力就很低，无论哪种吸附剂，最终产品都为接近常压的气态 CO_2，其纯度可达 99％～99.9％（体积分数），如将其再进一步低温精馏处理即可获得液态 CO_2。以热风炉气为例，其运转结果如表 3-21 所示[151]。

表 3-21　PSA-CO_2 装置运转结果

项目	数值
1. 运转规格	
(1)原料气(体积分数)/％	
CO_2	27
N_2	70
O_2	2
H_2O	1
(2)运转条件	
循环时间/(s/步骤)	160
解吸压力/kPa	9.3
2. 运转数据	
气态产品 CO_2[99％(体积分数)]	
流量/(m^3/h)	3260
电耗/(kW/m^3)	0.39
回收率/％	66.4

PSA 工艺最适宜从含 CO_2 20％～50％（体积分数）的原料气中提取产品，对于以硅胶作为吸附剂的 PSA-CO_2 工艺，CO_2 含量低于 20％（体积分数）的工业排放废气，虽可分离，但该气源为常压，需要消耗大量无用功去压缩 80％以上的无用杂质组分，以满足 PSA 分离所需的起码分离压力，从生产成本看，回收是不经济的[152]。对于以活性炭、分子筛作为吸附剂的 PSA-CO_2 工艺，CO_2 含量低于 15％（体积分数）的工业排放废气，从降低电耗和吸附剂合理化的观点出发，可以采用两段式 PSA 串联工艺，第一段工艺没有置换步骤，第二段工艺有置换步骤，并且，置换出来的气体再回到第一段进口再吸附，以提高 CO_2 的回收率，降低生产成本。其流程如图 3-66 所示[18]。对于这种低浓度的 CO_2 气源用湿法加以回收或许更合适[153,154]。

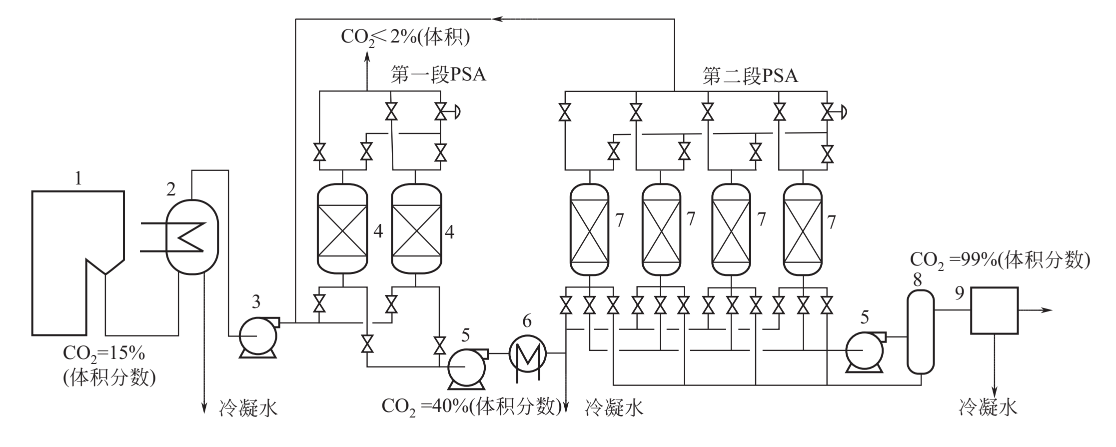


图 3-66　两段式 PSA-CO_2 串联工艺流程

1—燃烧炉；2—冷却器；3—鼓风机；4—第一段吸附器；5—真空泵；6—冷却器；7—第二段吸附器；8—缓冲罐；9—脱湿装置

含 CO_2 的工业排放废气由于发生源的不同，其组分也大不相同，除了大组分的 CO_2、N_2、O_2 外，特别需要注意的是气体中存在的粉尘和各种微量酸性组分，诸如 NO_x、H_2S 和 COS 等。酸性组分在饱和水的存在下，不仅会腐蚀设备，而且其沸点都高于 CO_2，在 PSA 提取 CO_2 过程甚至在后续低温精馏生产液态产品中，它们都始终和 CO_2 在一起，因此，这些气源在进入吸附塔甚至进入压缩机之前，必须进行预处理，除尘、脱酸性气体至 1mg/m^3 以下。有些气源中还存在微量乙烷，由于它的沸点与 CO_2 相近，吸附和蒸馏都难以分离，也必须在进入吸附塔之前用催化法脱除之。

3.5.3.8　从混合气中提取一氧化碳

一氧化碳是 C_1 化学的基础原料，而 CO 的来源很广，它可以来自煤、天然气及石油的蒸汽转化或部分氧化制得的富 CO 合成气，还有大量的富含 CO 的工业废气，诸如炼钢转炉气、电石炉气、黄磷尾气和铜洗再生气等，因此，从工业废气中回收制取纯 CO 具有重要的经济意义。国内、外都在积极开展 PSA 工艺从工业废气中分离回收 CO 的研究开发工作，以取代传统的深冷法和溶液吸收法（COSORB 法）。

以炼钢转炉气为原料的 PSA-CO 工艺特点是要解决好关键组分 CO 与 CO_2、N_2 之间的分离问题，因为 CO_2 比 CO 吸附力强，N_2 与 CO 吸附力相近，用普通吸附剂很难取得纯 CO 产品。1984 年 Linde 公司采用了两段 PSA 相串联的工艺建成了世界上第一套 PSA-CO 装置，从高炉气中提取 CO，第一段采用气相提取产品的工艺，先吸附脱除 CO_2、H_2O 和其它微量酸性组分，第二段采用吸附相提取产品的工艺，进行 CO 和 N_2 的分离制得纯 CO 产品[155]。1985 年，日本川铁化学公司及大阪氧气工业公司联合开发了二段法工艺，第一段使用活性炭为吸附剂，第二段使用钠丝光沸石为吸附剂[25]。1990 年，我国西南化工研究院在山东淄博建成国内第一套二段法装置，从半水煤气中提取 CO，生产能力为 500m^3/h，第一段使用硅胶和活性炭为吸附剂，第二段使用 5A 分子筛为吸附剂，吸附压力 0.3～0.5MPa[156,157]。然而二段法工艺流程长，操作也比较复杂，CO 纯度一般为 96%～98%（体积分数），回收率大于 85%[158]，虽然产品中 H_2 含量很低，但 CH_4 无法脱除干净，在有些场合影响了 CO 的使用。人们开始着手研制新的吸附剂，希望将 CO 和 CO_2 的吸附容量逆转过来，这一工作取得了很好的进展，不久，一种含 Cu（Ⅰ）的弱化学吸附剂被研制出来了。由于铜离子与 CO 通过 π 键络合吸附，有很强的亲和力，其对 CO 的吸附能力大大超过 CO_2 和 N_2，并能通过降压可逆再生，因而，可以采用一段 PSA 工艺提取 CO[27,159]。日本神户炼钢厂与关西热化学公司共同开发了对 CO 选择吸附能力强的铜吸附剂，选用特别细孔构造的活性氧化铝载体，预先添加了碳，然后负载了铜化合物（CuCl）而制成，添加碳是起还原剂的作用，以抑制氧化劣化，而且可将部分二价铜盐还原成一价铜盐，从而防止了吸附剂随时间的推移而变质，其吸附剂性能见图 3-67[160]。此吸附剂的特点有三：一是 CO 的吸附容量大于 CO_2，使得一段法成为可能；二是对 CO 的吸附容量明显增加，使 CO/N_2 的分离系数比不载铜的吸附剂大得多；三是

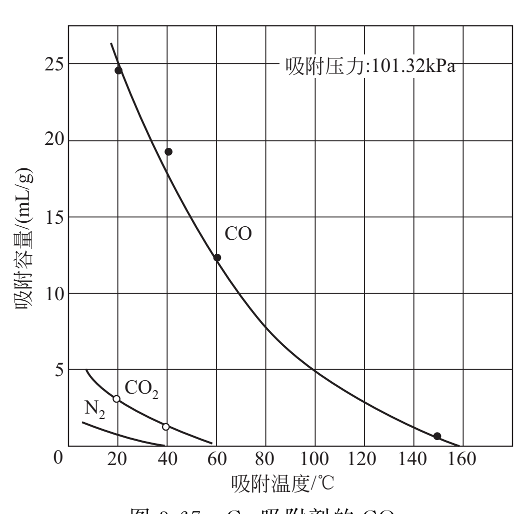


图 3-67　Cu 吸附剂的 CO、CO_2 和 N_2 吸附等压线

升高吸附温度，CO 的吸附容量下降不大，而 CO_2 和 N_2 的吸附容量呈指数级下降，因此，有利于 CO 与 CO_2、N_2 的分离，并能减小产品置换比例，最合适的操作温度是 70～90℃，但是也增加了热能消耗和流程的复杂性。1989 年，在日本加古川炼铁厂第一套一段法 PSA-CO 工业装置投入运行，其工艺流程见图 3-68[160]，原料气为钢厂转炉气，其组成（体积分数）为 $H_2$2%、CO68%、$CO_2$16%、$N_2$13%、（O_2＋Ar）1%，整个流程由原料气的预处理工序和 PSA 工序组成，在预处理工序中，将原料气中微量成分硫化物、氨和水分预先用活性炭除去。因为硫化物和氨能使 CO 吸附剂中毒劣化。又因为水分会被强烈地吸附在 CO 吸附剂上，影响对 CO 的吸附，也预先用分子筛变温吸附干燥予以脱除。PSA 工序由四塔组成，塔内装填载铜 CO 吸附剂，采用吸附相提取产品流程，在接近常压下吸附，在真空下脱附回收高纯度 CO 产品。产量超过设计指标在 150m^3/h 以上，产品纯度在 99%（体积分数），回收率达到 90%，即使产品纯度在 99.9%（体积分数）的情况下，回收率也达到了 80%[161]。

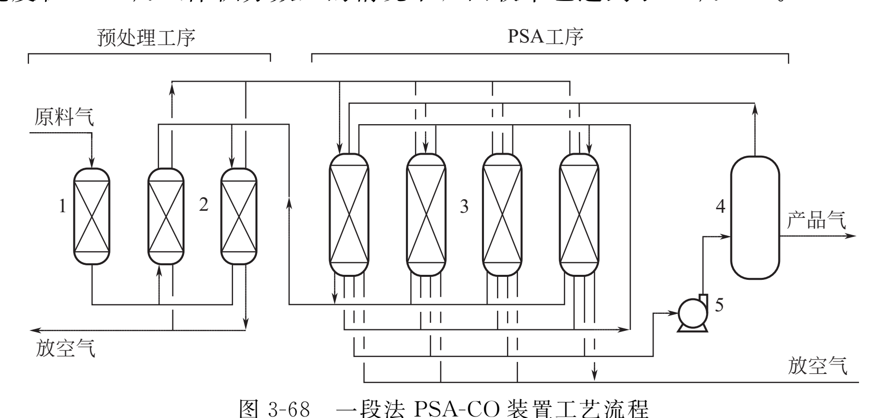


图 3-68　一段法 PSA-CO 装置工艺流程

1—脱硫塔；2—干燥器；3—PSA 塔；4—产品储罐；5—真空泵

国内也有不少单位在研制吸附 CO 的铜吸附剂[162～166]，而以北京大学谢有畅教授主持开发成功的 PU-1 吸附剂效果更为突出，它是利用自发单层分散原理，将 CuCl 在载体表面达到原子水平的分散，由于 Cu^+ 可与 CO 生成配位键，由此制得对 CO 有高吸附容量和选择性的吸附剂，如图 3-69 所示[167]。该吸附剂采用分子筛为载体，其表面负载 CuCl 后增加了 CO 的吸附容量，并使分子筛表面碱性减弱，大大降低对 CO_2 的吸附能力；同时，其对 CO 的吸附容量还明显大于 CH_4，加大了 CO/CH_4 的分离系数，有利于由甲烷转化制得的合成气中分离回收 CO 并获得高纯度产品，因为有些化工产品的合成，例如光气的合成对原料 CO 中的 CH_4 含量要求很低，不载铜的分子筛或活性炭达不到要求。但是硫化物和水对该吸附剂有显著不利影响，原料气在进吸附剂之前仍然需要对这些组分先行脱除。

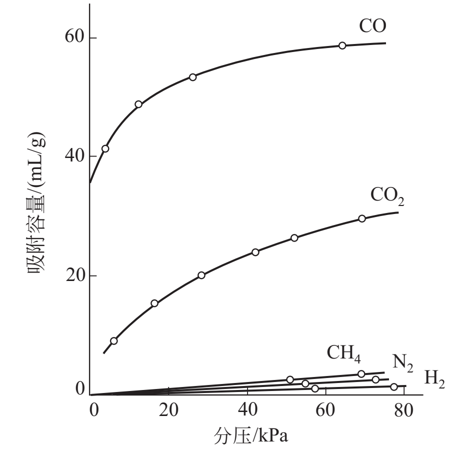


图 3-69　20℃下，在 PU-1 型吸附剂上几种气体的吸附等温线

2002 年，采用 PU-1 吸附剂的 PSA-CO 装置在工业上投运[168,169]，原料气为半水煤气，其组成（体积分数）为 CO 约 30%、H_2 约 41.1%、（N_2＋Ar）约 17%、CO_2 约 8%、CH_4 约 2.2%、O_2 约 0.4%、$\sum S \leqslant 50\times10^{-6}$ 和饱和水。经预处理脱除硫化物、水和 CO_2 后，在约

0.7MPa 压力和 70℃温度下，进入装填有 PU-1 吸附剂的四塔 PSA 工序，每个塔均经历吸附、均压降、顺放、置换、逆放、抽空、均压升和终充 8 个步骤，在逆放和抽空步骤获得 CO 产品。实际运行达到的指标为：CO 产量≥1700m^3/h，产品组成（体积分数）为 CO≥96%、H_2 1.6%～2.6%、(N_2+Ar）≤1.6%、CO_2≤30×10^{-6}、CH_4≤0.4%、O_2≤5×10^{-6}、∑S≤1×10^{-6}和 H_2O≤10×10^{-6}。当产品纯度≥99%（体积分数）时，其中 CH_4≤200×10^{-6}（体积分数），回收率≥85%。一段法和二段法都有其应用领域，同时 PSA 提纯 CO 的吸附剂和工艺开发工作还需作进一步的努力，例如降低一段法的操作温度、改进置换方式、一段法和二段法的有机结合等，以使我国的 CO 提纯技术能再向前迈进一步，达到和超过世界先进水平。

黄磷生产绝大多数采用电炉法，每生产 1t 黄磷副产黄磷尾气 2500m^3，黄磷尾气主要成分是一氧化碳，其它杂质有 H_2S、COS、CH_4、SiF_4、PH_3、P_4、HF、CO_2、O_2、N_2、氰化物和粉尘。回收利用黄磷尾气的关键技术是尾气的净化处理。我国黄磷工业产能、产量、出口量均位居世界第一，我国黄磷的年产量可维持在约 60 万吨/年。按每生产 1t 黄磷副产黄磷尾气 2500～3000m^3 计算，那么，我国黄磷尾气的资源量就有 18 亿立方米/年。由于黄磷尾气杂质含量高，目前大多数黄磷尾气均被放空排放，少部分经初步净化后用于燃料和初级化工产品。

黄磷尾气含有 85%～95%（体积分数）的 CO，又可用作 C_1 化学的原料。其在 C_1 化学中的应用前景非常广阔：羰化反应合成甲酸、乙酸、苯乙酸、二甲基甲酰胺、甲酸甲酯及衍生产品等，但尾气中各种有害杂质在很大程度上限制了其应用。黄磷尾气较典型的组成如表 3-22 所示。

表 3-22　黄磷尾气较典型的组成

组成		CO	CO_2	O_2	其它	磷	砷	氟	硫
含量	摩尔分数/%	85～95	2～4	0.1～0.5	3～5				
	g/m^3					0.5～5.0	0.07～0.5	0.4～0.5	0.6～30

因此，要利用好黄磷尾气这一特殊资源必须对黄磷尾气进行净化提纯获得可用于化工合成的一氧化碳气体。国内现有吸附法和催化氧化等技术对黄磷尾气进行深度净化，使黄磷尾气净化提纯的一氧化碳用于化工用途。

西南化工研究设计院和四川天一科技股份有限公司经过试验研究和中试研究，开发出一套高效净化黄磷尾气的工艺，该工艺主要包括预处理、变温吸附和变压吸附三个工序，该工艺已经在贵州磷都化工有限公司的“2 万吨/年黄磷尾气制甲酸”项目中应用，该项目的黄磷尾气净化部分经过装置运行，提纯后的一氧化碳纯度大于 99%。主要有害杂质（硫、磷、砷、氟）的含量均在 10^{-6}以下，属于高质量的 CO 气体，可以满足下游化工生产的需要。

3.5.3.9　从工厂废气中回收有机溶剂

以往回收有机溶剂主要是采用活性炭作为吸附剂，蒸汽再生的 TSA 方法，自从 PSA 工艺开发成功后，由于操作在常温下进行，对热稳定性差的溶剂诸如氟里昂、甲基乙基酮等分离有利；对气体中含（1000～5000）×10^{-6}（体积分数）以上高浓度的溶剂分离能耗较低，有逐步取代 TSA 工艺的趋势。图 3-70 是用 PSA 工艺从含 5000×10^{-6}（体积分数）二氯甲烷的工厂废气中回收二氯甲烷的流程[18]，鼓风机将废气抽送至两塔组成的 VSA 系统，塔内装填有高硅铝比、具有疏水性质的 ZMS-5 分子筛，吸附压力约为 0.1MPa，塔顶排出的气体中二氯甲烷浓度为（10～100)×10^{-6}（体积分数），吸附下来的二氯甲烷在再生期间通过真空泵抽出，其二氯甲烷的浓度约为 20%（体积分数），经冷凝后液化回收。未被冷凝的二氯甲烷则返回入口。

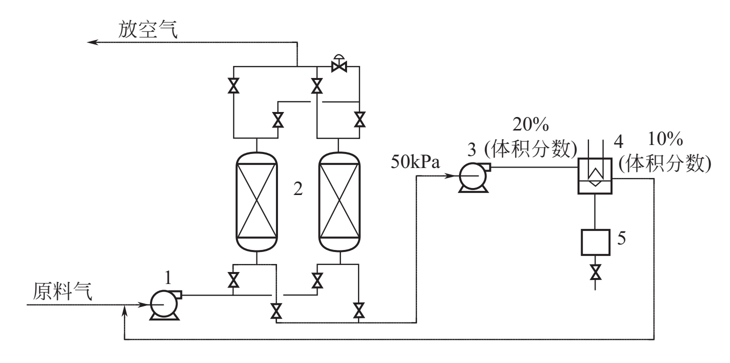


图 3-70　VSA 工艺回收二氯甲烷工艺流程

1—鼓风机；2—吸附塔；3—真空泵；4—冷凝器；5—液-液分离器

四川天一科技股份有限公司于 2003 年开发了从聚氯乙烯分馏尾气中回收氯乙烯、乙炔的 PSA 技术，并与太原化工股份有限公司合作在太原化工厂 100kt/a 规模的聚氯乙烯生产装置附近，建成了一套处理 $600m^3/h$ 尾气的装置。将尾气中含有的约 10%（体积分数）氯乙烯和 2.5%（体积分数）乙炔，通过 PSA 加以回收，回收率≥99.9%，每年可回收 1100t 氯乙烯(回收的乙炔也已折算成氯乙烯)[170]。未被吸附的 H_2、N_2 和 O_2 等低沸点组分从塔顶排走，其排放气中氯乙烯含量≤$36mg/m^3$，乙炔含量≤$150mg/m^3$，达到国家排放标准，远低于 TSA 工艺的排放值，而回收率却高于 TSA 工艺（参见第 3.4.2.1 节），故目前正逐步取代 TSA 工艺。PSA 回收 VOCs 的应用研究至今仍是一个新兴领域[171,172]，尚有很大的发展空间及应用前景。

3.5.3.10　潜水呼吸气的净化

潜水员水下呼吸不能使用空气，而必须使用以氦气代氮气的氦氧混合气，否则，当潜水员浮上水面时，将会受到生命危险。当潜水员在水下作业呼吸氦氧混合气时，在消耗氧气的同时排出 CO_2，还有体内排放的有味气体，它们都不断污染着新鲜的氦氧混合气，到一定的程度就必须更换新鲜气体。污染了的呼吸气含有大量的稀有气体氦，也必须就近予以回收处理。图 3-71是海洋钻井船附属的氦气回收系统[173]，潜水员在水下潜水钟罩内工作，排出的污染气

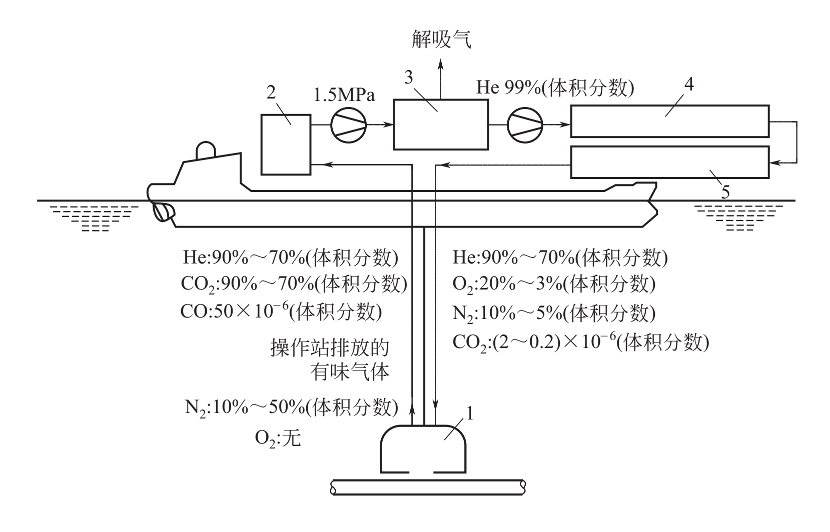


图 3-71　海洋钻井船附属的氦气回收系统

1—钟形潜水器；2—缓冲器；3—PSA 装置；4—储槽；5—呼吸气体混合器

体通过专用管道送往甲板上的缓冲器，再由压缩机压缩至 1.5MPa 压力，进入由四塔组成的 PSA 装置，塔内装填碳分子筛。氦气由 90%～70%（体积分数）提纯至 99%（体积分数），再由高压压缩机压缩至 20MPa 压力输往氦储槽，解吸的废气则放空。氦储槽的纯氦再进入呼吸气体混合器配制成专用的潜水呼吸气，然后通过专门的管道送往潜水钟罩供潜水员呼吸用。与以往的低温 TSA 工艺相比，简化了流程，省去了冷源，特别有利于海洋钻井船的使用。

3.5.3.11　垃圾填埋气净化回收甲烷

垃圾填埋气（landfill gas，LFG）是在城市垃圾卫生填埋场由厌氧微生物降解垃圾有机物所产的气体，其组成十分复杂，已被检测出的物质达 140 种以上，典型组成见表 3-23。

表 3-23　垃圾填埋气的典型组成

主要组分	含量(体积分数)/%	微量组分					
		组分	含量(体积分数)/10^{-6}	组分	含量(体积分数)/10^{-6}	组分	含量(体积分数)/10^{-6}
CH_4	40～50	H_2S	20～100	二氯乙烯	33	苯	0.4～2
CO_2	32～40	甲硫醇	3～5	二氯乙烷	0.25	苯乙烯	0～0.5
N_2	2～4	乙硫醇	0.1～0.5	三氯乙烯	2.8	甲苯	4.7～35
H_2O	3～12	甲硫醚	5～10	二氯氟甲烷	0.6	乙苯	3.5～13
O_2	2～4	二甲基二硫醚	0.01～0.05	四氯乙烯	6.3	氯苯	0.1～1.0
CO	0.4～0.6	COS	<0.5	二氯甲烷	12.0	异戊烷	0～0.1
NH_3	1～3	CS_2	<0.5	氯乙烯	1.4	正戊烷	0～0.02

主要含有 CO_2［35%～50%（体积分数）］、CH_4［50%～65%（体积分数）］和微量芳烃、脂肪族烃以及卤代烃。并不是所有的碳化合物都转化为 CO_2 和 CH_4，通常，还有非常高浓度的脂肪酸，另外，有微量 C_2～C_5 的挥发性烃类和硫化物，家庭垃圾中也有许多不能分解的东西，人造化学制品诸如从气凝胶和制冷系统带来的氯化物和氟化物都能在 LFG 中找到。据专家估计，我国 2005 年垃圾产生的 LFG 能达到 60 亿～408 亿立方米，按天然气低热值换算，相当于天然气 12 亿～83 亿立方米[174]。从中回收有价值的气体，改善环境条件，已经越来越受到人们的关注。目前世界上共有 20 多个国家的 500 多个垃圾填埋场安装了 LFG 回收利用装置，我国才刚起步。从 LFG 中回收 CH_4 的工艺有膜渗透、溶剂吸收和吸附等工艺[19,27,175,176]，膜分离和溶剂吸收工艺需要在较高的压力（1.7～5.5MPa）下操作，CH_4 回收率为 70%～90%，而 PSA 工艺则在较低压力（0.34～1.03MPa）下操作。APCI 公司介绍了一种吸附法[177]（GEMINI 填埋气处理系统）回收 CH_4 和副产 CO_2，它包括两个吸附分离系统：从 LFG 中脱除微量无用有害的污染物的 TSA 工艺，以及提取高热值甲烷气体的 PSA 工艺。即在用 PSA 工艺分离 CO_2/CH_4 之前，先用 TSA 工艺将那些微量杂质除去。TSA 工艺采用三塔流程如图 3-72(a) 所示，吸附塔内装填浸渍了碘的粗孔活性炭，吸附步骤时间为 4～8h，加热再生步骤用 149～316℃的热再生气逆向再生床层，再生排放气直接进焚烧炉燃烧处理。冷却步骤用冷再生气逆向冷却床层至常温。

PSA 工艺采用五塔流程如图 3-72(b) 所示，属于从气相和吸附相同时提取产品的工艺，吸附塔内可装填分子筛和碳分子筛，工艺共有五个步骤：吸附、高压置换、降压、抽空和充压。其原料为经 TSA 工艺净化后的 CO_2/CH_4 混合气体，其中全部微量化学杂质已脱除至低于 1×10^{-6}（体积分数），露点为－62℃。在吸附步骤，经压缩至高压后的净化 LFG 进入变压吸附塔，CO_2 被吸附，塔顶输出的是纯度为 97.5%～99%（体积分数）的 CH_4。一部分用于

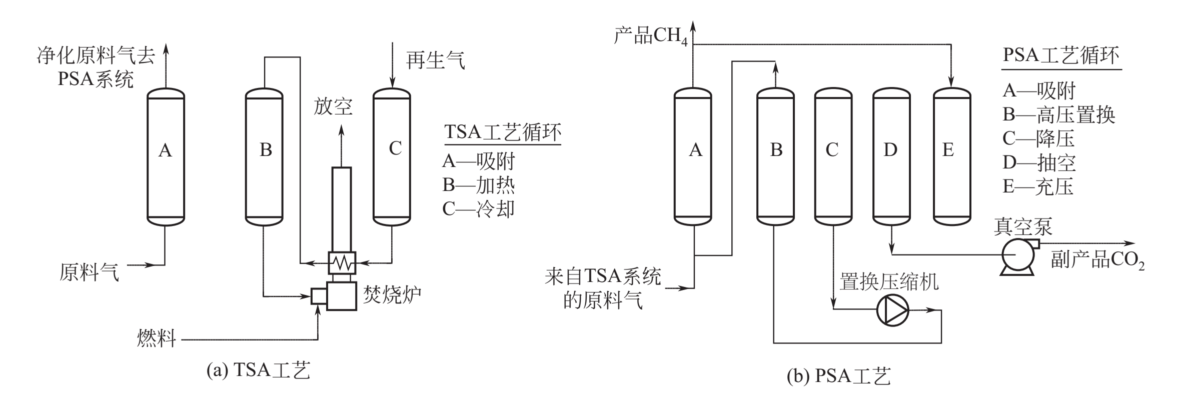


图 3-72　GEMINI 填埋气处理系统工艺原理

其它塔的逆向充压外其余全部对外输出。在置换步骤，用降压步骤降至常压的高纯 CO_2 气体经置换压缩机压缩至吸附压力，顺着吸附的方向置换床层，置换出来的气体再回到原料气中再去吸附。虽然大量的 CO_2 被吸附所产生的大量吸附热会引起床层的温升，但在置换步骤结束时，床层温度不超过 45℃。在降压步骤，塔内气体逆向降压从塔底排出至常压，逆放气中 CO_2 的纯度超过 98.6%（体积分数）。在抽空步骤，将床层中尚未解吸的少量 CO_2 抽取出来，作为副产品输出。充压步骤，用吸附步骤产生的高纯度 CH_4 对床层进行逆向充压。该装置可获得高纯度的 CH_4 产品，其回收率大于 96%。该 PSA 工艺亦可用于从有些含有 CO_2 的天然气［50%（体积分数）CO_2］和为了提高产油率而灌注了 CO_2 的油井的流出气体［20%～80%（体积分数）CO_2］中回收 CH_4。

香港新界东北垃圾堆填区库容量达 3500 万立方米，每天垃圾废物的接收量为 2300t，高峰段每小时发酵产生垃圾填埋气约 15000m³。该垃圾堆填区的填埋气组成见表 3-24 及表 3-25。

表 3-24　填埋气的主要成分

组　分	CH_4	CO_2	N_2	O_2	H_2S	C_2^+	H_2O	Σ
组成(体积分数)/%	55.0	38.0	5.45	1.42	22.5	72×10^{-6}	饱和	100

表 3-25　填埋气的微量成分

组成	总有机氯化物	总有机氟化物	氨	氯乙烯	苯	其它杂质
mg/m³	310	200	350～1000	0.2～0.27	0.2～1.6	微量

2007 年 3 月，香港中华煤气公司采用四川天一科技股份有限公司的 PSA 技术，建成处理填埋气能力为 15000m³/h 的 CH_4 回收装置，从中提取浓度大于 85%（体积分数）的 CH_4 用作城市煤气。

四川天一科技股份有限公司采用低温、TSA 及 PSA 联合工艺技术从垃圾填埋气中净化回收甲烷。工艺框图见图 3-73。

垃圾填埋气经预冷及分离掉饱和水后，再经压缩系统升压后进入脱硫系统，脱硫系统采用特殊的脱硫剂脱除无机硫和部分有机硫，脱硫系统由两台脱硫器组成，采用串并联操作形式。脱硫气进入冷冻系统脱除大分子、油雾及灰尘等物质，冷冻气经热交换后再进入预处理 TSA 系统，脱除填埋气中的高烃类化合物和有毒物。TSA 系统由两台吸附器组成，任一时刻总有一台处于吸附（脱除原料气中高烃类化合物和有机物）步骤，另一台处于再生（解吸吸附材料

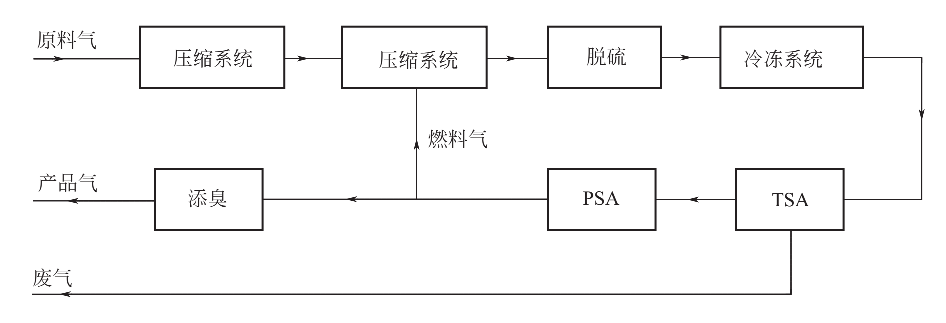


图 3-73 垃圾填埋气净化回收甲烷工艺

中吸附的杂质）步骤，准备再次进行吸附步骤。

再生用的气体来自变压吸附系统排出的解吸气。解吸气加热后进入处于加热再生步骤的吸附器将吸附材料中吸附的杂质组分解吸出来。

填埋气经过脱硫和预处理后，进入变压吸附系统脱除 CO_2、低碳烃类及有机物等。在变压吸附系统中，由入口端通入原料，在出口端获得甲烷。变压吸附过程排出的解吸气用作 TSA 系统的再生气。解吸气通过 TSA 系统后，再经解吸气稳压罐稳压进入闭式火炬完全燃烧后排空。

B-F 公司则开发了一种以 $CMSN_2$ 碳分子筛为吸附剂的 VSA 工艺[178]，第一套装置已建于荷兰。处理 LFG 能力为 $1000m^3/h$。该装置在进入 VSA 系统前亦需要先将 LFG 预净化，其预净化系统分为两步：第一步是采用浸渍碘的活性炭在 40～50℃下将 H_2S 催化转化成单质硫，将 H_2S 从 $90mg/m^3$ 降至小于 $1mg/m^3$；第二步是常规活性炭在常温下脱除卤代烃和重烃，使卤代烃从 $25～40mg/m^3$ 降至小于 $5mg/m^3$。经过预净化的干燥清洁 LFG 被压缩至 0.6MPa 进入到 VSA 系统，由于 CO_2 在 $CMSN_2$ 碳分子筛上的动力扩散速度远大于 CH_4，而 N_2 介于中间，见图 3-74，结果，吸附相中吸附了 CO_2 和部分 N_2，而不被吸附的 CH_4 作为气相产品从塔顶输出，压力为 0.6MPa，产品量为 $600m^3/h$，其中 CH_4 浓度为 87%～89%（体积分数），余为 N_2 和 CO_2，CH_4 回收率大于 96%，其低热值约为 $35.17MJ/m^3$。该产品质量完全符合荷兰天然气区域管网对合成天然气的要求，因此可直接送入天然气区域管网。

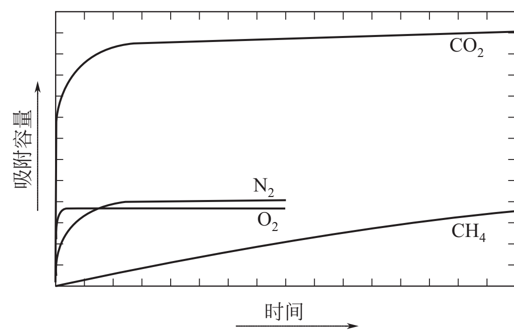


图 3-74 20℃下，在碳分子筛 $CMSN_2$ 上 LFG 组分的吸附动力学（纯气体吸附）

3.5.3.12 炼油厂催化裂化干气提浓回收乙烯

乙烯是重要的石油化工基础原料，随着国民经济的发展，其需求量越来越大。从含乙烯的工业气体中回收乙烯可望成为生产乙烯的一个重要途径。催化裂化干气中含有 10%～15%（体积比）的乙烯和丙烯以及乙烷等高质量的乙烯裂解原料，具有很高的回收价值。随着国内炼油规模的扩大，我国催化裂化生产能力大约是 9300 万吨/年，每年生产催化裂化干气约 414 万吨，其中含乙烯 73 万吨、乙烷 72 万吨、丙烯 11 万吨、丁烯 4 万吨、丙丁烷等其它烷烃 11 万吨，是非常宝贵的乙烯、丙烯资源，由于催化裂化干气组分复杂，目前国内大多数炼油厂因无适合方法回收都将其作为燃料烧掉了，造成严重的资源浪费。从催化裂化干气中回收乙烯，

每年可节约用于乙烯生产的轻质油 400 万吨以上，具有很好的社会效益和经济效益。

炼油厂催化裂化干气含硫、砷、氧、等微量杂质和约 70%的不能转化为乙烯的组分。因此要有效回收干气中的乙烯资源，首先必须研究开发经济有效的方法来浓缩 C_2 以上的烃类组分，浓缩烃类组分的方法主要有低温精馏法、低温溶剂油吸收法和吸附分离法。低温精馏法需对催化裂化干气进行深度净化，同时催化裂化干气中含有大量氢、甲烷、氮气等不能转化为乙烯的组分，在加压和低温精馏时会消耗大量能量，操作成本高，投资大。低温溶剂油吸收法因为需对干气加压和低温吸收也具有较高的能耗。变压吸附法浓缩乙烯在干气压力下吸附，仅需对约 1/3 富乙烯产品气进行抽空和增压，因此能耗低、效率高。见图 3-75。

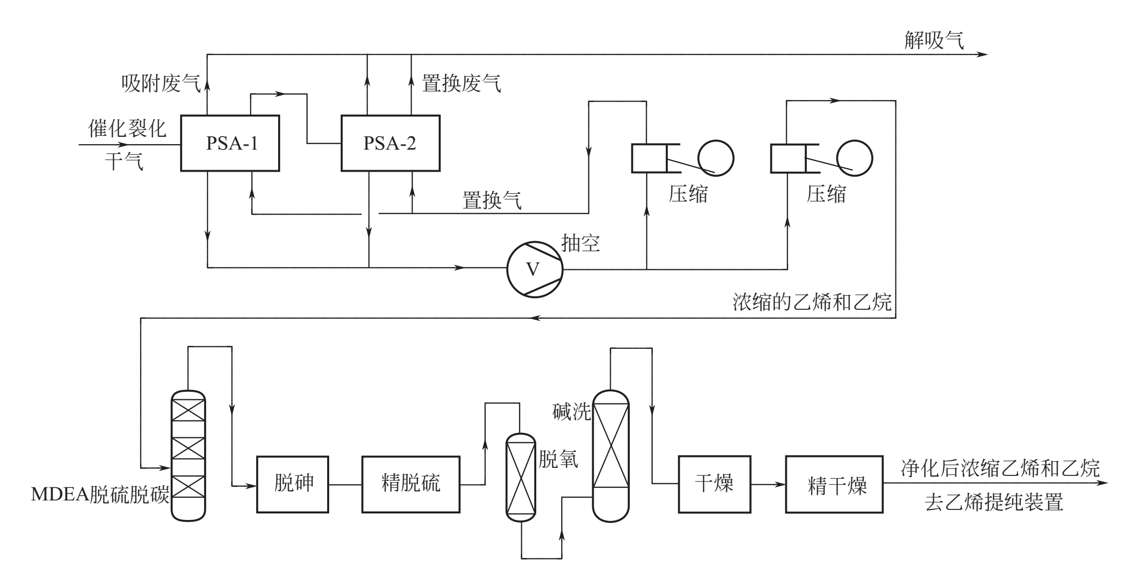


图 3-75　吸附法提浓乙烯工艺

由于催化裂化干气中含有从甲烷到己烷的一系列烃类组分，因此浓缩回收催化裂化干气乙烯资源变压吸附装置采用的吸附剂必须对从 C_2～C_6 的一系列烃类组分都具有吸附选择性和较快的解吸速度，因此浓缩回收乙烯的变压吸附装置采用吸附剂复合装填技术，吸附塔由下至上装填有性能、作用不同的吸附剂，在吸附塔下部装填对催化裂化干气中沸点较高的组分具有快速吸附解吸性能的吸附剂，在吸附塔的中上部装填对乙烯和乙烷吸附选择性强的吸附剂。除了吸附剂的选择和装填，在吸附工艺流程上为了保证变压吸附浓缩回收干气中乙烯资源有更高的技术经济性能，应尽量提高可转化为乙烯组分的回收率和浓度。采用了二段法变压吸附浓缩回收乙烯的专利流程，在通常的一段变压吸附后增加配置了第二段变压吸附用来回收一段变压吸附装置置换废气中的乙烯等组分，使乙烯等产品的回收率提高了 5%～10%。干气中的乙烯资源经变压吸附浓缩后乙烯含量为 40%～50%，C_2 以上组分含量 85%～95%，必须进入乙烯低温精馏装置提纯方可得到聚合级乙烯和丙烯产品，获得的烷烃组分作为乙烯裂解原料通过裂解后获得乙烯、丙烯。由于乙烯低温精馏装置对进入物料的组分含量有很严格的要求，因此必须对浓缩后的富乙烯气体进行脱硫、脱碳、脱砷、脱氧、脱水等净化操作，将富乙烯气体中的杂质净化到 $H_2O \leqslant 1\times10^{-6}$、$O_2 \leqslant 1\times10^{-6}$、$As \leqslant 5\times10^{-9}$、$CO_2 \leqslant 1\times10^{-6}$、$S \leqslant 1\times10^{-6}$后进入乙烯精馏装置进一步提纯乙烯、丙烯。

2005 年四川天一科技股份有限公司在中石化北京燕山分公司建立了 30000m^3/h 处理能力的变压吸附催化裂化干气浓缩回收乙烯资源装置，采用二段变压吸附装置浓缩催化裂化干气中

的乙烯和乙烷，采用脱硫、脱砷、脱氧、脱水等净化单元净化富乙烯气体，使从催化裂化干气浓缩回收的乙烯、乙烷进入乙烯精馏装置进一步分离提纯乙烯。装置运行达到设计指标，取得了良好的社会效益和经济效益。

3.5.3.13　液相吸附分离石脑油中的芳烃

在炼油化工企业中最常见的乙烯装置是石脑油裂解制乙烯。在乙烯装置中，石脑油的组成和含量对乙烯的收率和产量影响很大，增加正构烷烃的含量可大大提高石脑油裂解制乙烯的回收率，石脑油分离去掉芳烃后的直链烷烃是乙烯裂解的优质原料，分离获得的芳烃和环烷烃的辛烷值很高，是非常好的高标号汽油的调合原料和重整提取芳烃的原料。因此分离石脑油中芳烃具有很高的经济效益。

石脑油是含 C_5～C_{10}的正构烷烃、异构烷烃、芳烃的复杂混合物，不同碳数的正构烷烃、异构烷烃、芳烃的沸点相互交叉。因此无法采用精馏的方法来分离正构烷烃与异构烷烃和芳烃。美国 UOP 公司，法国石油研究院等国外公司采用吸附法分离正构烷烃。国内有采用吸附法脱蜡的应用。四川天一科技股份有限公司和上海石化股份有限公司合作研究开发了液相吸附分离石脑油中芳烃的技术，芳烃脱除率达到 80%、直链烷烃回收率 95%。液相吸附分离石脑油中的芳烃，同时提高了乙烯裂解装置和重整装置的效率，提供了一种综合高效利用石油资源的方法。

3.6　其它的循环吸附工艺

3.6.1　置换冲洗（displacement-purgeAdsorption，DPA）工艺

该工艺是基于置换再生的循环工艺，其主要用于液体原料的主体分离，偶尔也用于气体原料的分离，图 3-76 是一个用于气体分离的置换冲洗循环工艺示意图。因为吸附质和置换气是一起流出的，置换出来的吸附质亦还需要额外的分离步骤来分离出置换气体，因此，要求它们之间某一方面的性质（如沸点等）差别较大以便于分离。另外，置换气实际上是被吸附的，它尚存留在吸附剂的空隙和表面上，因此，在下一次吸附开始时，会污染弱吸附组分产品，要么在其后再增加一次分离步骤以除掉置换气，要么在下一次吸附前先将其抽真空脱附。于是，典型的工艺构成不仅有吸附塔而且有两个蒸馏塔。另外，在 PSA 从吸附相获得产品的工艺中，也常结合置换冲洗的步骤（参见第 3.5.2.2 节）。

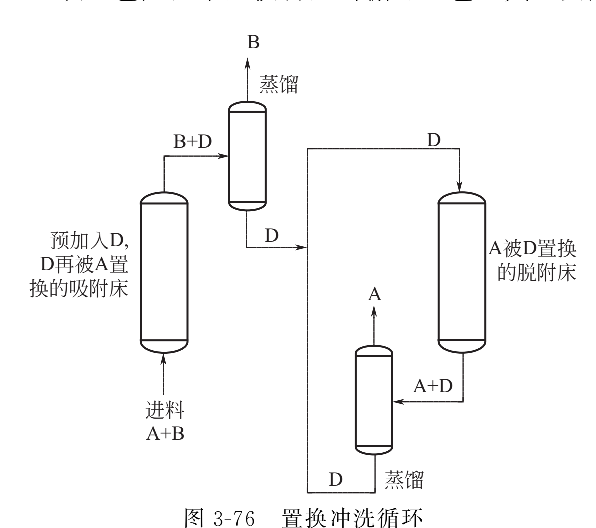
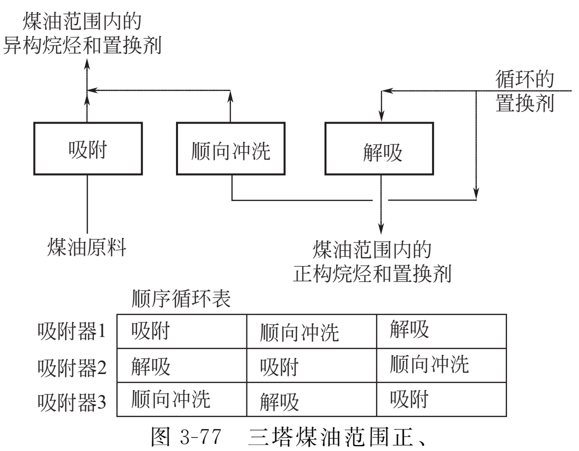


图 3-76　置换冲洗循环
A—被吸附气；B—难吸附组分（或抽余液）；D—置换剂

置换冲洗工艺在工业中应用最多的是从 C_{10}到 C_{18}的石油馏分中分离正、异构烷烃，因为，正、异构烷烃的相对挥发度十分接近，无法用蒸馏法分离它们，然而，正构烷烃分子的临界截面直径是 0.49nm，而异构烷烃、环烷烃和芳香烃的临界直径均大于 0.5nm，故利用吸附的位阻效应原理，即用 5A 分子筛就很容易吸附正构烷烃而排斥异构烷烃，从而获得有效的分离。典型的原理流程见图 3-77[69]。

20 世纪 60 年代中期，由 UCC 公司、Shell 公司和 Texaco 公司几乎同时开发出工艺，其特点是：气相操作；“恒定”的操作温度和压力；低的操作压力；采用易得价廉的置换气体和高的产品纯度及回收率。该工艺至少需要三个吸附塔，操作温度为 316～427℃，操作压力为 207～517kPa，该工艺不仅技术可行有效，而且经济上也十分有吸引力。



吸附器1	吸附	顺向冲洗	解吸
吸附器2	解吸	吸附	顺向冲洗
吸附器3	顺向冲洗	解吸	吸附

图 3-77　三塔煤油范围正、异构烷烃分离工艺

在吸附步骤，气化的煤油通过处于吸附状态的吸附塔，原料气中的正构烷烃均被吸附，而异构烷烃不被吸附而从塔顶流出，其中还含有一定量的置换剂。它们送入一个蒸馏塔，异构烷烃从置换剂中分离出来，而置换剂再循环到系统中去。吸附进行到正构烷烃转效前夕停止。接着的顺向冲洗步骤中，用气化的置换剂顺着吸附的方向冲洗已吸附了正构烷烃的床层，冲洗出留存在床层空隙中的异构烷烃，冲洗后的气体亦送入上述的蒸馏塔去进一步分离。最终的步骤是解吸，置换气逆着吸附的方向流过床层，置换解吸出被吸附的正构烷烃，流出的气体送入正构烷烃蒸馏塔中，在那里回收并获得高纯度的正构烷烃，被分离出来的置换剂则被再循环到工艺置换气流中去。

在上述过程中，置换剂的选择十分关键，它应该比正构烷烃吸附力稍差一些，这样，在吸附步骤正构烷烃才能容易地取代置换剂。同时，解吸步骤是循环中最慢的步骤，生产能力受到解吸时间的制约，如图 3-78[179] 所示，产品正构烷烃与置换剂之间平均碳原子数之差，对解吸时间有明显的影响，另外，置换剂在分离过程中污染了两种产品（正构和异构烷烃），必须用蒸馏法把它从两种产品中分离出去，因此，又希望置换剂与分离对象有尽可能高的相对挥发度。这又与图 3-79 所示的影响相矛盾，一个合理的折中方案是选择碳原子数的差在 2～4 之间。国外主要是用低碳原子数的正构烷烃如正己烷为置换剂。

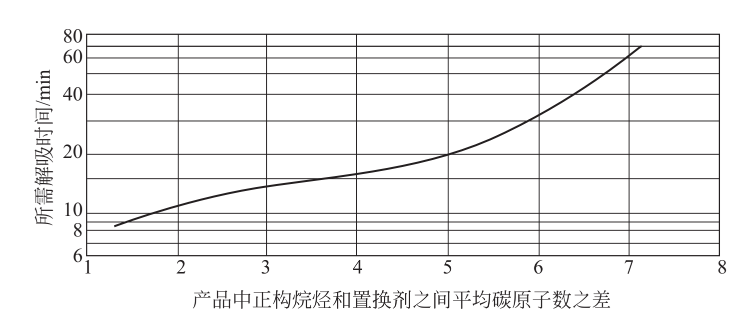


图 3-78　置换剂的碳原子数对解吸时间的影响

Exxon 公司开发的从异构烷烃中分离正构烷烃的 Ensorb 工艺[180]，则采用氨作为置换剂，其工艺流程见图 3-79，该工艺的操作温度为 288～316℃，压力略高于大气压力，整个循环的时间从 12min 至 30min 之间变化，取决于吸附剂的性质、气体流量和原料中正构烷烃的含量[典型的是 15%～25%（体积分数）]。氨作为置换剂是一种好的选择，因为它是极性分子，在分子筛上能被强烈吸附，还因为它和正构烷烃的相对挥发度也非常大，通过简单的闪蒸就能

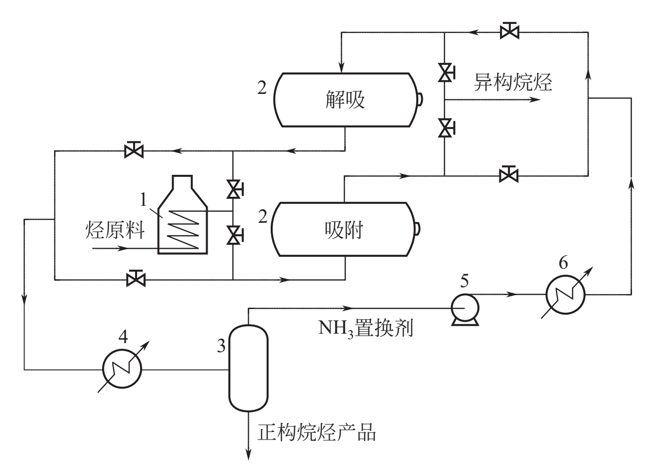


图 3-79 中级链烃分离的 Ensorb 工艺流程

1—加热炉；2—吸附塔；3—氨分离器；4—冷却器；5—氨鼓风机；6—加热器

从被吸附物中分离出来，作为置换剂比其它一些置换剂如轻烃或胺更为适合。C_{10}～C_{18}正构烷烃比氨更容易被吸附，因此，需要非常多的氨去置换解吸正构烷烃（大约是原料烃流量的 4 倍），为防止吸附剂的扰动，在置换时的气体流向是从上往下流动，通过床层时的阻力降也较大，所以最好是使用浅层床。可想而知，整个工艺的成本主要是与氨循环系统有关的动力成本。

蒸汽也可作为一种置换剂并广泛应用于采用活性炭的溶剂回收系统的再生，而以前一般认为高温水蒸气对分子筛结构有显著破坏作用，不能作为置换剂，1969 年，我国利用自行研制的耐高温水蒸气的 5A 分子筛，建成了一套用高温水蒸气作为置换剂的正、异构烷烃分离装置，十分成功。其流程见图 3-80[181]，该装置又称为脱蜡装置，由两个能自动切换的吸附塔组成，一个吸附，另一个则在再生，循环周期时间约 30min。脱蜡过程为气相吸附，操作压力为 0.2MPa，加热到 330～340℃的气化原料油从顶部进入吸附塔，原料油中正构烷烃大部分被分子筛吸附，带有部分置换水的脱蜡油（异构烷烃）从底部流出。置换再生时，首先从吸附塔底部通入温度为 365～375℃的过热蒸汽，将滞存于吸附塔中死空间里的气体从顶部冲洗出来，紧接着，水蒸气又将吸附在分子筛上的正构烷烃置换脱附，并从顶部带出。吸附和脱附时的流出物经换热及冷却后，除去水分，即得液体石蜡（正构烷烃）和脱蜡油产品。

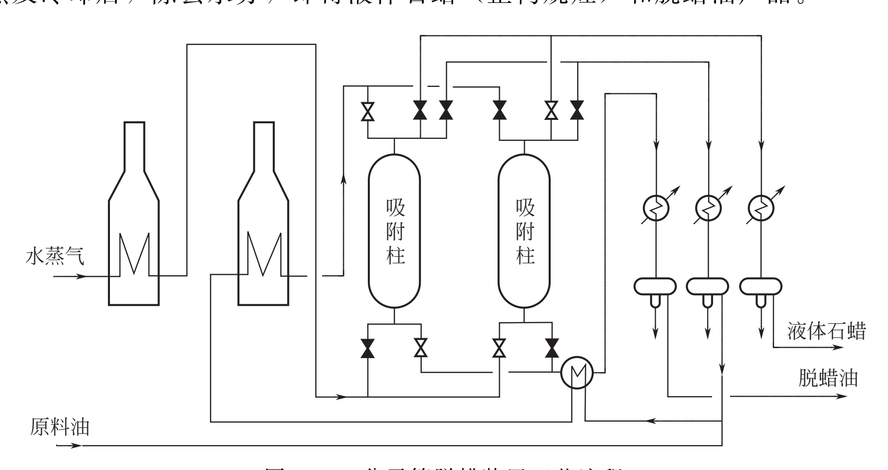


图 3-80 分子筛脱蜡装置工艺流程

当分子筛的活性逐渐下降，使液体石蜡的日产量降低到最初产量的75%～85%时，就需要用温度550℃以下的热空气进行烧焦处理，使分子筛恢复其吸附性能。分子筛在第一次烧焦之前可以运行四个月，总寿命在两年以上。

总的来说，置换冲洗工艺非常复杂，只是在其它循环工艺都不宜采用时才被使用，例如吸附质不能承受高温或分离组分相对挥发度十分接近的情况。置换气体的选择很重要，如果置换气体的吸附力比强吸附质大，则它能把强吸附质置换或者说脱附下来，但是，置换气体的吸附力太大，则在下一次通入原料气时，强吸附质组分就很难吸附；置换气体的吸附力太小，则其用量就很大。如果置换气体的吸附力比强吸附质小很多就成为冲洗了，所以，实际上置换气体的吸附力应很接近强吸附质。例如水蒸气与正构烷烃在分子筛上存在着竞争吸附关系，分子筛对水分子的吸附力是以极性为主的静电力，而对正构烷烃的吸附力是以诱导力和色散力为主。静电力与热力学温度成反比，而诱导力和色散力构成的作用则与温度无关。升高温度，就会改变分子筛对它们吸附力的关系，使水分子的优势逐步削弱。这样，在较高吸附温度下，由于正构烷烃在气相占有高分压，就将一些水分子较快地从分子筛晶穴中取代出去。而在置换时，水蒸气在气相中占有高分压，于是，水蒸气又将正构烷烃从晶穴中置换出去。

3.6.2 变压参数泵（pressure swing parametric pumping）吸附工艺

参数泵的发明思路来自20世纪60年代电子学领域的参数放大，即用动态耦合周期电磁信号来放大电磁波。把这种概念用于流体混合物的分离，使待分离的混合物周期性地改变方向上下流过吸附柱，在流动方向改变的同时热力学参数（如温度、浓度、压力和pH值等）也周期性的改变，因而影响了吸附质组分在固定相和流动相之间的分配，经反复迁移达到浓缩的目的。对于气体分离而言，变化压力或温度参数都能改变吸附容量，然而，压力的变化比温度的变化更为有效，因为最重要的是压力的变化十分迅速，能实现快速循环，就如PSA，结合PSA和参数泵的概念，开发了一种称为变压参数泵或称快速PSA的工艺。它可以是单床也可以是多床工艺，多床比单床有更高的弱吸附质产品压力和回收率。变压参数泵的开发是以产品低的回收率为代价，而尽量减小工艺的复杂性和投资的一种吸附技术，其单床工艺如图3-81所示[182]。在这个工艺中，循环的半个周期（通常时间只有几秒钟）是高压原料气从吸附床的一端进入，而产品从另一端排出；后半个周期，停止供原料气和打开原料端的排放阀，气体从床层的两端同时排出。床层的压力和流量就在这么短的时间里快速变化着，其最独特的特性是整个床层的轴向压力分布是在连续的变化而不是恒定的。如果该工艺用于空气分离，则典型的产品组成是90%～95%（体积分数）氧，其余部分为氩和少量氮。多床工艺类似单床工艺，变压参数泵已在小容量的范围内应用，例如家用医用氧和用于回收乙烯和少量含氯烃（被吸附气流），并将回收产品再循环到乙烯氯化工艺中去，与此同时将氮（难吸附组分）从该工艺中清除掉。使用聚合物整体吸附剂将有助于改进变压参数泵的性能[183]，然而大型装置要采用非常快的循环是很困难的[184]。

3.6.3 循环区域吸附（cycling zone adsorption，CZA）工艺

循环区域吸附也是20世纪60年代开发出来的吸附工艺，它是由Pigford和他的同事们发明的。该工艺除了流体流过床层的方向稳定并不是交替的变化外，类似于参数泵，循环变量可以是温度、压力和pH值等参数。该工艺有两种操作模式，即直接模式和移动波模式。在CZA直接模式中，热量直接通过塔壁交替提供和取出；在CZA移动波模式中，热量是通过对入塔前的流体交替加热或冷却而实现的。以移动波形式的热循环区域吸附为例，其原理见图3-82[182]，它的循环变量是温度，在原料进入吸附床之前先被间接的循环交替加热、冷却，

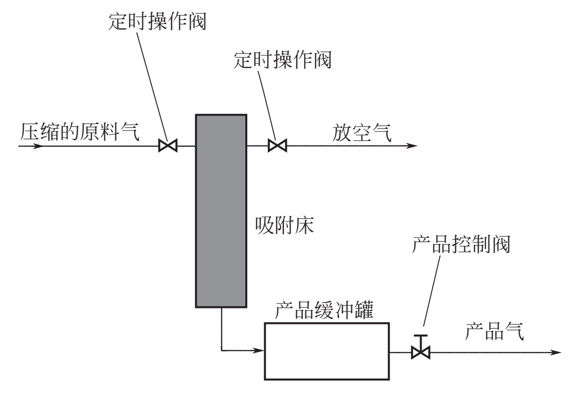




图 3-81　变压参数泵

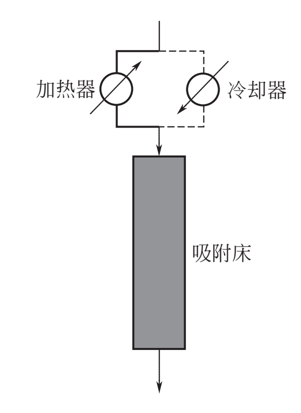


图 3-82　移动波单区域热循环区域吸附器

产品流体分别在两个半周期收集。事实上一个区域（或一个床层）的分离能力是有限的，要达到较大的分离效果就需要用多个区域串联起来。在一些情况下，CZA 的区域数相当于参数泵的循环数，例如，在具有线性的吸附平衡、快速的传质传热和没有轴向分散的情况下，N 个区域的 CZA 工艺能产生与参数泵经过 N 个循环后相同的分离效果。CZA 虽然具有不必改变流向的优点，但是，其高浓度和低浓度产品是从床层同一位置流出，它们会彼此相互污染，其分离效果总不如参数泵。对于气体分离而言，变压的 CZA 似乎更有效，但尚未见有工业化的报道。

3.6.4　色谱分离（chromatographic separations）工艺

色谱作为一种分离技术，已有 100 多年的历史，50 多年前就用作实验室的气体分析手段，是 30 多年前才将其发展并应用达到工业规模的分离单元，实际上就是尽最大可能地扩大色谱柱的处理能力，将其放大到大直径的制备装置。图 3-83 是一个典型的色谱分离工作原理图，它的特点是一定浓度的原料气周期性进料，被连续不断地循环通过色谱柱的惰性气体（称为流动相，又称载气，其主要作用是将原料带入色谱柱进行分离，而本身对分离结果的影响很有限，通常使用不易冷凝和不易吸附的气体，例如氮气和氦气，有些情况下也使用氢气、甲烷或蒸汽）带入柱内（柱内充填物称为固定相，相当于固定床），原料组分随载气流过色谱柱时，由于各种组分在固定相上相互作用力的不同，每种组分都倾向于在气相和固定相之间达到吸附或分配平衡，然而由于载气是流动的，这种平衡实际上很难建立起来，也正是由于载气的流动起到的冲洗作用，使原料组分在流动中进行反复多次的吸附/解吸，当色谱柱有足够的长度，那么，载气中的各组分在色谱柱里按相互作用力从弱到强的次序形成相应的单组分区，宛如谱带一样，并以不同速度先后流出色谱柱而得到分离。由于产品是和载气一起流出的，所以，流出物尚需与载气进一步分离才能获得产品，分离出的载气再循环使用。这种操作方法在色谱分离中被称为冲

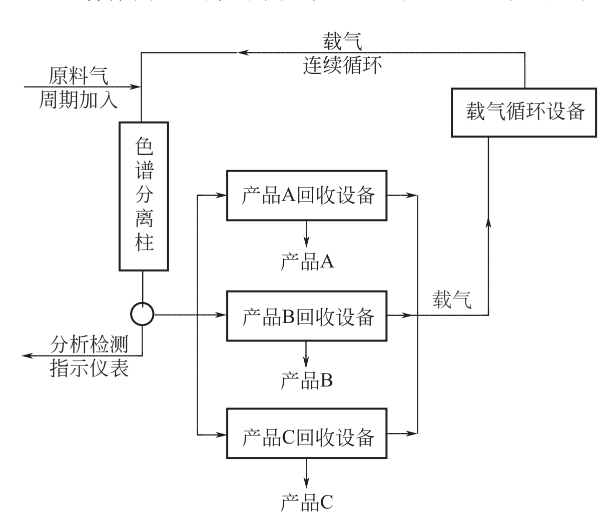


图 3-83　典型的色谱分离工艺原理

洗分离法，是色谱分析中使用最广泛的方法。

在此也可以将色谱柱比作精馏柱，好像有许多单级蒸馏的小塔板组成，各组分在每块塔板上有足够时间达到两相间的平衡，就像在精馏柱内精馏一样。如果相邻塔板间的距离足够小，那么意味着在一个精馏柱上允许反复进行的平衡次数就越多，即具有更高的分离效率。色谱柱能包容的塔板数目被称为“理论塔板数”，分离因子对理论塔板数有非常大的影响，例如，当被分离组分的谱带刚好不重叠时，分离因子 $\alpha=1.1$，所需理论塔板数稍少于 2000 块，而 $\alpha=1.5$ 时将少于 150 块，由此可见，选择一个分离因子大的固定相非常重要[185]。固定相可分为固相和载有液相的固体两种，采用固相的称为气固色谱，采用载有液相的固体称为气液色谱。气固色谱充填的固相通常是无机吸附剂（如硅胶、活性氧化铝、活性炭、石墨化炭、碳分子筛、分子筛）、高分子多孔小球（是以苯乙烯等为单体与交联剂二乙烯苯共聚的小球）和表面被化学键合的固体物质（以球形硅胶为基质，利用化学反应方法把固定液键合于硅胶表面制成的键合固定相），其分离主要是基于吸附机理，主要用于分离永久性气体和较低分子量的有机化合物。气液色谱充填的固定相是由惰性固体支持物和其表面涂渍的高沸点有机物液膜所构成，通常把惰性固体支持物称为载体，把涂渍的高沸点有机物称为固定液。载体又称为担体，大部分为多孔性固体颗粒，如硅藻土型和玻璃微球型载体，后者主要包括含氟塑料载体以及其它各种聚合物载体。气液色谱分离主要是基于分配机理，固定液是气液色谱柱的关键组成部分，根据化学性能可分为非极性、极性和手性色谱柱等，它们的种类近千种，极性各不相同，色谱柱对混合气的分离能力，往往取决于固定液的极性。常用的固定液有烃类、聚硅氧烷类、醇类、醚类、酯类以及腈和腈醚类等。

1967 年，G Kobelt 的专利[186]推荐将工业气体色谱应用于稀有气体的分离，以氢气为载气，将粗氪原料气分离成 H_2-N_2、H_2-Kr、H_2-CH_4、H_2-Xe 等二元组分，再使之进一步分离和提纯。在 1971～1978 年间，由上海化工研究院、杭州制氧机研究所、吉林化肥厂和上海彭浦机器厂等单位共同协作进行了大型气体色谱提取纯 Kr、纯 Xe 产品的试验工作[187,188]，得到了纯度为 99.99％（体积分数）以上的 Kr、Xe 产品，产品回收率大于 80％。有文献报道工业气相色谱用于高温氦气冷核反应堆中的放射性气体回收系统[189]，其流程见图 3-84，该系统的目的是从核反应堆汇集来的各种受放射性污染的释放废气中，将放射性气体减少至零，和将

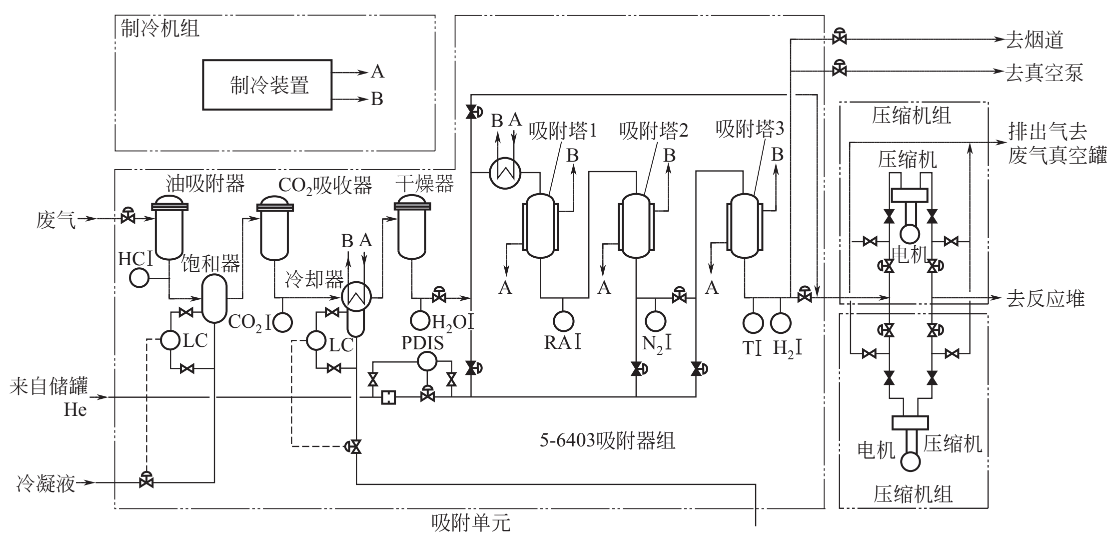


图 3-84　放射性气体回收系统的大型气相色谱工艺流程

该气体中的Kr、Xe返回到最初的氦冷却系统中去，而仅将非放射性气体如N_2、CO释放到大气中。该系统共由两个工序组成，第一工序是预处理工序，在那里废气首先通过装填活性炭的油吸附器，除去废气压缩机带来的油雾，然后经过一个增湿饱和器后进入装填有碱的CO_2吸收器，脱除CO_2后的气体被冷至4℃，分离掉冷凝水后进入装填有分子筛的干燥器，使废气露点达到－73℃后输往第二工序，即气相色谱分离工序。它由三个装填活性炭的吸附塔串联而成（相当于气固色谱柱），在该工序共产生三股气体：一股是H_2、^3H（氚）和He；另一股是Kr、Xe和He；再一股是CO、N_2和He。前两股通过隔膜压缩机返回到反应堆的氦气提纯系统，在那里通过钛吸气剂除去H_2和^3H，后一股气体则排放至大气。具体操作共分四步：步骤一，经过净化的废气通过串联的三个吸附塔，从最后一个塔流出的气体含有He、H_2和^3H，返回到预应力混凝土核反应堆容器（PCRV），原料气体一直流到第一个塔的出口处N_2和CO浓度转效为止；步骤二，用外界氦储罐来的纯氦（作为载气）从废气进入的同一地点和流动方向通过三个吸附塔，流出的气体亦返回PCRV，氦气一直流到第三个塔出口处没有H_2和^3H为止，该步实现了H_2和^3H从其它杂质中完全分离，同时CO和N_2已从第一塔移至第三塔；步骤三，将第一、二塔与第三塔相隔离，氦储罐来的纯氦从第二塔出口处反向流动，从第一塔进口处排出至PCRV，一直流到气体中没有Kr和Xe为止，此时，第一、二塔内仅有He；步骤四，该步骤也可以与步骤三同时操作，对第三塔降压，气体排放至放射性废气收集系统，然后，用真空泵对该塔抽空，抽出气亦回到放射性废气收集系统，如果抽出气被监测放射性气体含量足够低，也可以直接放空，整个过程中氦气仅在此步骤有少量损失。这个流程具有两个特点：一是原料不是靠载气带入，而是自己输进色谱柱，这种操作法在色谱分离中称为迎头分离法；二是利用气相色谱的反吹技术，为了使强吸附质组分与放射性组分更容易完全分离，缩短过程时间，第二次载气流动方向与第一次相反，将强吸附质组分反向带出床层。

美国佛罗里达州的杰克逊维尔（Jacksonville）香料厂，利用巴黎的埃尔夫阿奎丹（EIF Aquitaine）公司和技术与工业研究（Recherches Techniqueset Industrielles）公司共同开发的工业气相色谱技术，于1979年10月建成一套100t/a的工业气相色谱装置，用于萜类原料生产的香料配料和芳香化学品的提纯，产品纯度超过99%，是世界上同类装置的第一套，其流程见图3-85[190]。装置的主体是气液色谱柱，它是用粒径60～180目的氧化铝或硅藻土填充的，固定液涂覆在这种担体上。

原料从储槽抽出至原料缓冲罐，一旦进料阀周期性定时开启时，原料就进入进料器中与载气混合。载气为氢气，已在预热器内被预热，但还要对进料器补充热量，以便使进料气化，最佳操作温度应约等于含量最高的欲分离组分的沸点。气化了的混合气以1～30g/s的速度注入色谱柱内，进料时间将延续10～30s，视分离过程而定。混合气中各组分，按对涂在固体填料上的液体的亲和力大小而在柱内以不同的速度流动，这种亲和力是疏水性和分子量的函数。从柱出口端出来的不同馏分用相应的阀门依次送入各冷凝器。为避免产品呈雾状随载气流失，可能需要将产品冷凝，视具体物质而定。在工序终端，被冷凝的部分产品循环回原料缓冲罐。氢载气也循环，但它先要通过活性炭床层，清除其中夹带的分离产品，然后被压缩，经分子筛干燥，再经脱氧器，在催化剂作用下将氧脱除到5×10^{-6}（体积分数）以下。

工业气相色谱过程是一个循环吸附过程，这种工艺特别对于分离一些沸点十分接近的产品（特别是同分异构体）、难以用蒸馏进行分离的物质（如共沸混合物）及热稳定性差的有机气体混合物，在加入第三种介质（载气）后，可以获得很高的分离度，且纯度能达到99.99%，回收率98%。在相对挥发度低于1.1时，精馏塔就需要200块理论塔板，这在工业上几乎无法

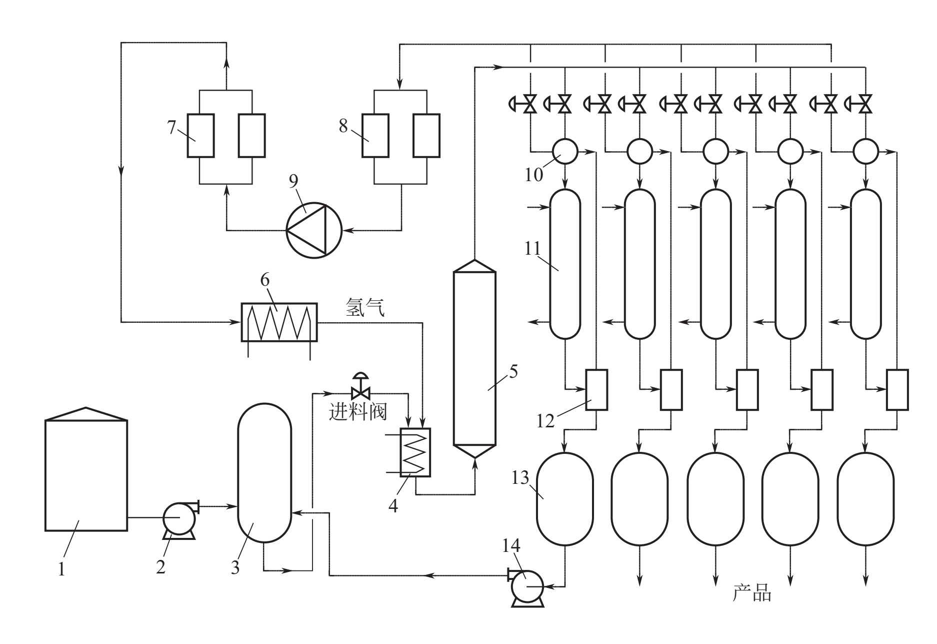


图 3-85　气相色谱分离共沸物或沸点相近混合物的工艺流程

1—原料储罐；2—原料泵；3—原料缓冲罐；4—进料器；5—色谱柱；6—载气预热器；7—脱氧器；8—活性炭吸附器；9—压缩机；10—换热器；11—冷凝器；12—分离器；13—接收槽；14—循环泵

建造，并且其回流比也需急剧增加，使能耗大幅增加；而色谱法虽然需要 2500 块理论塔板但仅需 3m 长的色谱柱即可，因此，色谱过程比精馏更适用。在常压或较高真空度下，工业气相色谱过程能提纯沸点范围在常温至 300℃之间的极性或非极性的混合物。并能在一个单程操作内，从具有复杂组成的原料中选择性地分离一种或几种杂质，即使这些杂质的浓度非常低（以 10^{-6}数量级计）也是可能的，而且原料不会变质。

虽然色谱分离有较高的分离效率，但是，由于原料气不是连续进料、吸附剂利用率低，产品气和载气还需进一步分离而使流程复杂化，以及扩大色谱柱异常困难（易造成沟流效应和组分轴向分散而降低分离效率）都限制了它的应用。虽然已开发有“大型”的正/异构烷烃分离的气相色谱装置，但也仅限于相对小规模的生产操作。

3.6.5　移动床（moving bed）吸附工艺

移动床工艺又称超吸附工艺，其原理如图 3-86 所示。气体混合物从下面向上流动，同时再生后的吸附剂从床层顶部送入，使气流和固体吸附剂逆流接触，气体获得提纯，而已达到饱和而需要再生的吸附剂则从床层底部连续排出，实现了连续逆向操作。气固两相的组成在床层的任一点都不随时间而变化，因而床层达到真正的稳定状态。

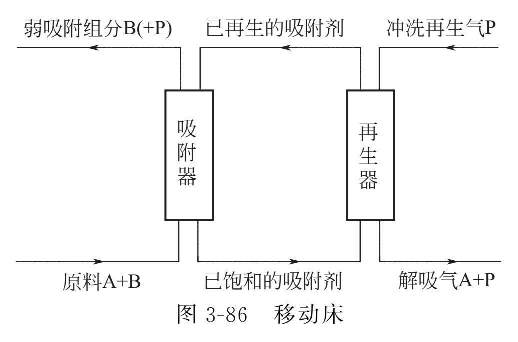


图 3-86　移动床

实际的工业装置见图 3-87[191]，是由德国洁净空气公司和齐伦化学建筑公司（Reinluft GmbH and Chemiebau Dr. A. Zieren GmbH）开发并已工业化的烟气脱 SO_2 工艺。

温度约为 93～160℃的烟气从吸附塔底部进入，在塔内与下落的粒状焦炭（颗粒大小为 2.5～33mm）吸附剂逆向接触，SO_2 被吸附后在炭表面又被催化氧化成硫酸（烟气中的飞灰

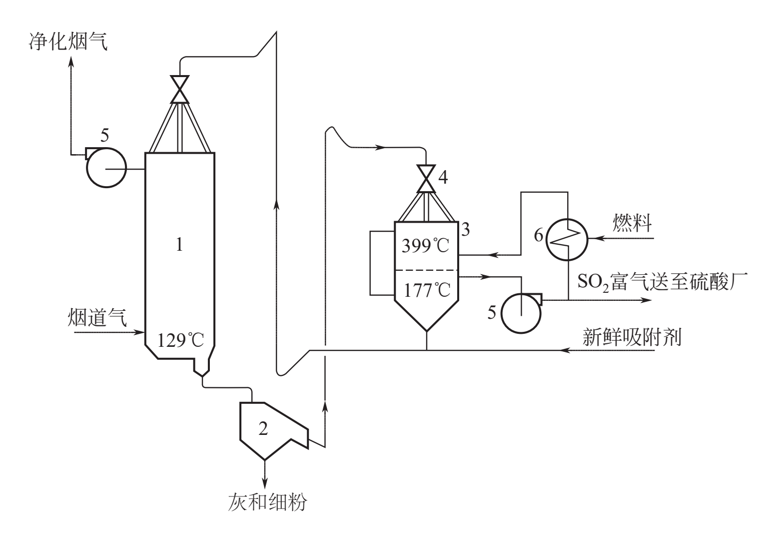


图 3-87　洁净空气法从烟气中脱二氧化硫工艺流程

1—吸附塔；2—筛分器；3—再生塔；4—吸附剂输送器；5—抽风机；6—气体加热器

对焦炭的吸附性能有些不利影响)，净化的烟气从塔顶排出，其温度与进口的烟气基本相同。吸附硫酸后的焦炭从吸附塔底部排出，经筛分除去焦末和飞灰后输往再生塔。吸附剂的再生过程是将吸附的硫酸还原为 SO_2（消耗一些焦炭），并将产生的 SO_2、H_2O 和 CO_2 从床层中解吸出来。这时再生塔上段的焦炭往下移动与热气体相向流动，高温气体将反应产物解吸出来并被下降的焦炭所冷却，而焦炭亦被加热至约 382℃，冷却后的气体从再生塔上段顶部抽出再进入该塔下段的底部。在那里气体再次与焦炭进行热交换，向上流动的气体被加热而焦炭被冷却。经再生和冷却的焦炭最后同新补充的焦炭（加入因反应或磨损而损失的量）一起送至吸附塔顶部。从再生塔下段顶部出来的气体，抽出一部分气体送至硫酸厂，使之转化为硫或硫酸，其余的通过加热后循环返回到再生塔。焦炭在使用前没有活性，但是在吸附—再生循环后开始活化，经过 3～10 个循环后焦炭的活性可与木炭相比。

吸附剂的吸附和再生也可以在一个吸附塔里完成，一个典型的应用实例是从主要含 H_2/CH_4 的裂解气中回收乙烯，过程示意图见图 3-88[192]，其物料平衡和操作参数见图 3-89[193]。

整个床层类似一个分馏塔，其操作压力为 0.5MPa，塔顶有个用水间接冷却的冷却器，塔底有个用道生（Dowtherm）油间接加热的汽提器。在它们之间有四块分配盘，活性炭吸附剂由气体提升系统送入塔顶后借重力下降，在这过程中它经历了冷却、降温、吸附、脱附、加热等阶段，据此可以把塔分为四个区。进料口上部为吸附区，待分离的原料气从塔的中上部即吸附区底部的分配盘进入并向上流动，与吸附剂逆向接触，此时活性炭好像是气流中的悬浮体，它和吸附质之间有特别好的传质效果，强吸附质组分 C_2、C_3 等被吸附，弱吸附质组分 H_2＋CH_4 则从吸附区顶部的分配盘作为废气排出。弱吸附质组分的一部分继续上升至水解吸区，此区在塔顶冷却器部位，进行活性炭中残留水分的脱除，并在接近该区的底部进一步吸附 CH_4，致使离开塔顶的净化气中含有比废气高的 H_2 和低的 CH_4，作为提升吸附剂的气体进入提升鼓风机入口。吸附饱和的吸附剂继续下降至进料口下部进入精馏区，在此与从塔底上升的热解吸气逆向接触而被不断加热，较弱的强吸附质组分乙烯在此被置换解吸出来，从精馏区底部的分配盘流出。最强吸附质组分在活性炭中不断增浓的同时，活性炭继续下降至蒸汽解吸区，再生用蒸汽从汽提器底部进入，在那里最强吸附质组分丙烯、丙烷、丁烷被高温水蒸气脱

图 3-88　超吸附过程

图 3-89　移动床物料平衡和操作参数

附，并与蒸汽一起从该区底部的分配盘流出。吸附剂获得了再生并下落到卸料器，以一定的流速排到塔底，再由气体提升鼓风机送入塔顶经冷却后继续吸附循环使用。部分吸附剂可从塔顶的料斗分出，在再生器中用蒸汽进一步再生，然后经由提升鼓风机送至料斗。这个过程也被视为是变温吸附和置换吸附循环的结合。

这种工艺的优点是所需吸附剂用量最少，但对吸附剂的要求除吸附性能良好外，还要求强度高，耐磨性能好，而且输送固体颗粒毕竟比输送气体要困难得多，而其操作费用很高，并且再生还需消耗大量的蒸汽，因而很少应用。1947 年，轻烃气体的主体分离的移动床工艺已由 Union Oil 公司商业化，并建立了几套装置，但是，由于活性炭吸附剂的严重磨损和与蒸馏相比其分离效率差，使得它的应用受到很大的限制。

3.6.6　流化床（fluidized bed）吸附工艺

流化床又称沸腾床，其特点是将具有相对高流速的气体混合物，由下往上通过一个置于筛板（多孔板）上的比较薄的吸附剂层，吸附剂被上升的气流轻轻托起，犹如沸腾的水一样，形成流化状态。在这样的状态下气固能充分接触，传质、传热效果好，由于流动的吸附剂散热效果好，在处理高活性的 VOCs 时，不会因反应而局部蓄热引发活性炭的燃烧。适宜于大气量、连续稳定气源的废气治理，常用于工业中脱除水分或痕量毒性物质以及回收溶剂。按操作过程它可分为间歇和连续两种，按吸附器的结构又有单层和多层之分。单层结构示意图如图 3-90 所示[36]。

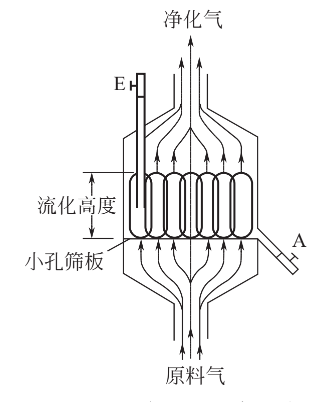


图 3-90　单层流化床示意

E—吸附剂入口；A—吸附剂出口

多层结构犹如多层筛板的精馏塔，它的总体结构又与移动床相似，而吸附剂移动的方式不

同，吸附剂在塔板上薄薄的一层，沸腾着并慢慢地流至下一块筛板。根据吸附剂下降的方式又可分为两种，一种是使用小孔筛板，小孔只允许气体通过，吸附剂只能通过溢流管流至下一块筛板，如图 3-91 的左图所示[36]，而吸附剂从上溢流管经筛板流至下溢流管的途径也有几种，如图 3-91 的右图所示，以螺旋流式为最好，这类设备吸附剂逗留时间较长，但气体阻力较大，因而压力损耗大；另一种是使用大孔筛板，其筛孔不仅可通过气体，吸附剂也可由此下落，如图 3-92 所示[36]，在塔中气、固能实现充分的逆向接触，由于吸附剂逗留时间较短，吸附剂利用率较高。

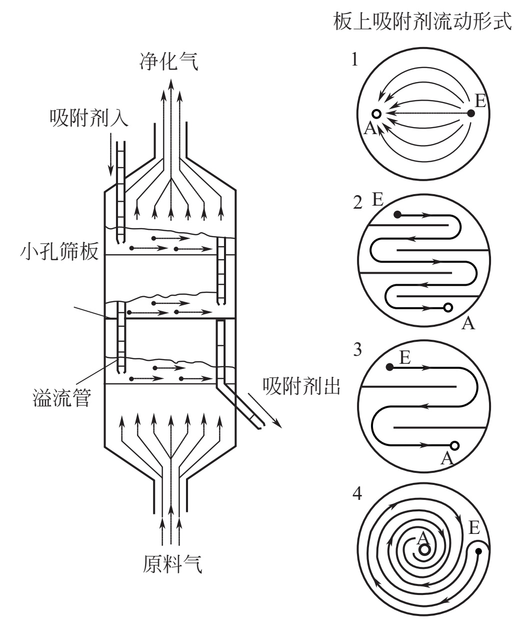


图 3-91　多层小孔筛板流化床

1—直流式；2—窄折流式；

3—宽折流式；4—螺旋流式

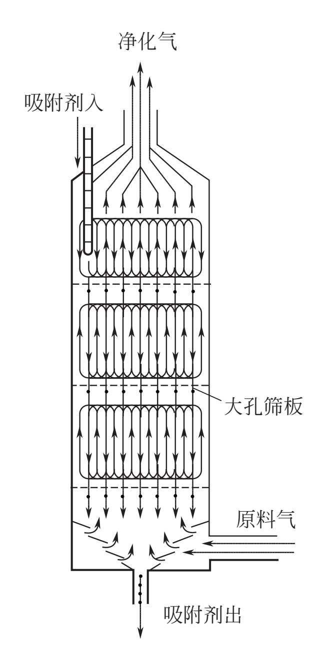


图 3-92　多层大孔筛板流化床

这种工艺需要吸附剂坚硬耐磨，而再生采用加热的方法，经冷却后重复使用。再生好的吸附剂则通过提升机送至塔顶。吸附和再生可在各自的设备中进行，也可在一个设备的不同位置进行。流化床的一个严重缺点亦是由床层的流态化造成吸附剂的磨损大。1960 年，Courtaulds 公司开发了流化床工艺[194]，用于从空气中回收二硫化碳，后因活性炭吸附剂的严重磨损和消耗而被迫停工。1970 年，日本的 Kureha 化学公司开发了一种流化床/移动床工艺，见图 3-93，采用了一种以石油沥青为原料制成的非常硬的珠状活性炭，颗粒直径为 0.8～1mm，稍后在美国以 Purasi HR 的名称销售，从排放气中脱除烃类[195]。其流动性好，并在一定程度上解决了吸附剂磨耗问题，但昂贵的吸附剂价格限制了它的应用。20 世纪 80 年代中期其它的公司诸如瑞典的 Chematur 公司和德国的 Lurgi 公司等使用了一种新的吸附剂，涉足于流化床领域，其流程很像 Kureha 工艺，使用了一种颗粒直径在 0.5～0.8mm 的疏水合成树脂吸附剂[196]，至少在一些情况下减少吸附剂的磨损和设备的侵蚀，装置能力超过 $6\times10^4 m^3/h$ 是没问题的。

图 3-94 为流化床/移动床吸附脱臭流程[197]，它用于脱除含氨、胺等的混合臭气的效果很好，例如含氨 80×10^{-6}（体积分数）、二甲基胺 10×10^{-6}（体积分数）、甲醛 10×10^{-6}（体积分数）和苯 30×10^{-6}（体积分数）等臭气，其余为空气的恶臭混合气，经流化床/移动床除臭后，这些臭气含量均小于 2×10^{-6}（体积分数）。

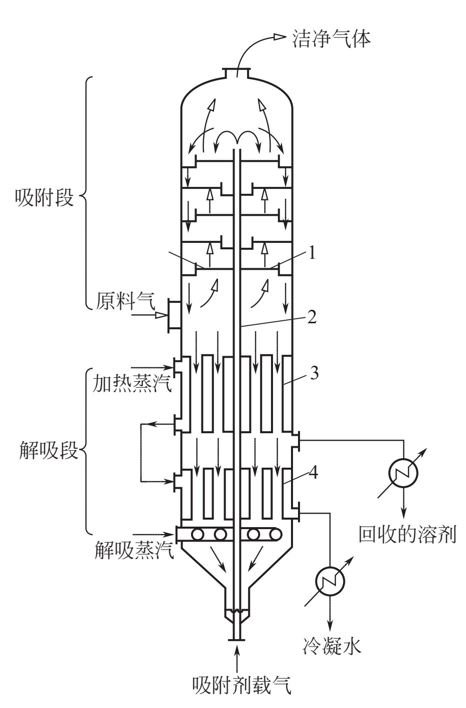


图 3-93　Purasi HR 流化床/移动床工艺

1—塔板；2—气体提升器；
3—预热管；4—解吸管

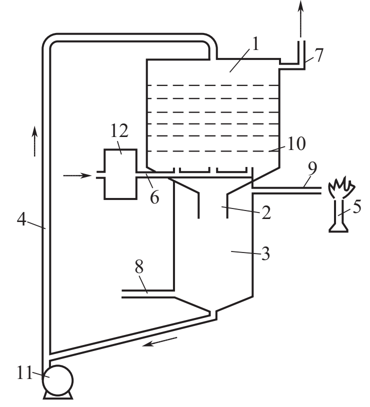


图 3-94　脱除恶臭气体的流化床/移动床工艺流程

1—吸附反应区；2—连接管；3—解吸再生区；
4—导管；5—本生灯；6—气体分布管；
7—导管；8—侧管；9—导管；10—筛板；
11—空气压缩机；12—增湿器

该设备主体由两个带锥底的圆筒体组成，上圆筒体为吸附反应区，下圆筒体为解吸再生区。吸附剂为磷酸或磷酸盐浸渍的活性炭小球，恶臭混合气经增湿进入流化床/移动床的吸附反应区后，通过 6 层筛板（每块塔板上钻有许多孔径为 3mm 的小孔，开孔率为 17％），使筛板上的活性炭小球呈流化状态并逐层下落，在那里恶臭物质被吸附，气体得到净化并从该区顶盖侧边的导管 7 排入大气。吸附了恶臭物质的活性炭小球经连接管 2 流入解吸再生区，经与从该区底部侧管 8 进入再生区的过热蒸汽和高温氮气的混合气逆向接触而得到再生。由于连接管的直径大小适中（连接管与下圆筒体直径之比为 1∶3.5 左右），它既可使吸附过的活性炭粒子下降到再生解吸区，又不让解吸出来的冷凝气体向上逸散，而使解吸出来的恶臭气体沿导管 9 排出，被管外的本生灯燃烧。再生后的活性炭用风机经导管 4 输往吸附反应区顶部重新使用。

这些连续吸附工艺成功的商业化表明，流化床在吸附剂运输的可靠性、在吸附和再生区没有物理损坏以及经济方面的进展，使得它有广泛的应用前景。适合处理废气中含有机蒸气大于 $2g/m^3$，气量大于 $2000m^3/h$ 的场合。

3.6.7　模拟移动床（simulated moving bed，SMB）吸附工艺

模拟移动床是模拟连续逆流移动床的操作，以克服移动床的缺点和困难。其最早由美国 UOP（Universal Oil Products）公司在 1963 年提出并开发成功，称之为 Sorbex 工艺，已应用于从异构烷烃和环烷烃分离正构烷烃、从 C_8 烃分离对二甲苯等大型工业分离过程中。它分离的基本原理与移动床相似，只是操作上不同，即吸附剂在吸附床内固定不动，而连续不断地改变物料进出口的位置，以模拟固体吸附剂与流体的逆向对流。Sorbex 工艺必须采用置换剂，因此，可以简单地将其视为等温的逆向置换解吸系统，其基本特征有些类似移动床但没有变温

吸附那样的复杂性。其原理如图 3-95 所示[198]，假设原料是含有 A、B 组分的二元混合物，组分 A 吸附能力大于组分 B，原料从模拟移动床层的中部进入。吸附剂则从床层顶部进入，下行至底部排出。置换剂 D 的吸附能力介于 A、B 组分之间，在一定条件下这些组分又能互相置换，从床层底部进入，与吸附剂逆向而行，从顶部流出。这个工艺最终把原料分成两股气流，一股是强吸附质组分 A 和 D 以及非常少量的组分 B；另一股是弱吸附质组分 B+D 以及非常少量的组分 A。若以纯产品形式回收 A 和 B 组分，那么，还必须附加传统的蒸馏装置加以分离。Sorbex 工艺采用置换剂的重要性在于把一个很难的分离（A-B）变成为两个容易的分离（A-D 和 B-D）。

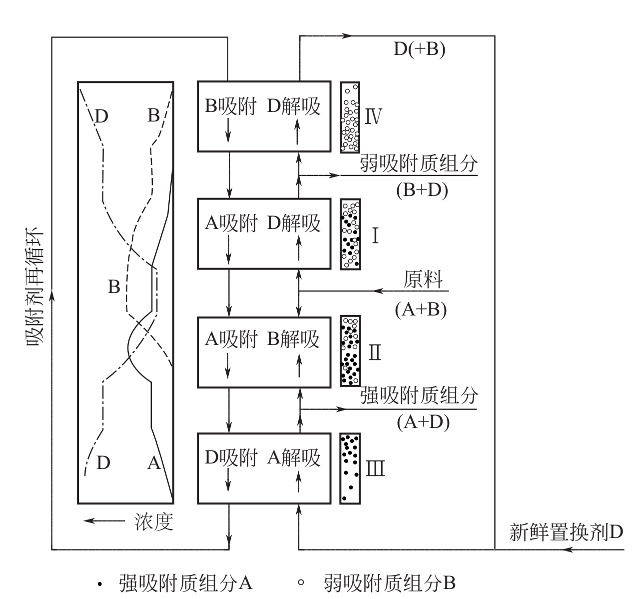


图 3-95 Sorbex 工艺原理

A—较强的吸附组分；B—较弱的吸附组分；D—置换剂

图中吸附床按移动床各个功能将其分成四个性质完全不同的区，这些区并不需要物理的分隔，而是意义上的不同。

Ⅰ区，A 组分吸附区。进入该区顶部的吸附剂含有大量的置换剂 D 和一些组分 B，在那里与从该区底部进入并向上流动的原料逆向接触，较强的吸附组分 A 被吸附，而从该区顶部流出的流体仅仅是组分 B 和置换剂 D，其中一部分作为弱吸附组分产品输出。

Ⅱ区，B 组分解吸区。进入Ⅱ区的吸附剂除含有置换剂 D 外，还有刚接触了原料的 A、B 组分，在那里与该区底部上来仅含 A+D 的流体逆向接触，B 组分逐步被置换剂 D 从吸附剂中完全置换出来，随着上升的流体及浓度逐渐上升，到该区顶部成为含 B 组分浓度较高的流体。此时在该区的某一位置 A 组分的浓度亦达到最大值，而在该区底部 B 组分基本上下降至零。

Ⅲ区，A 组分解吸区。离开Ⅱ区的吸附剂除了含有 D 组分外还有 A 组分，在该区与从底部进入的纯置换剂 D 逆向相接触而置换出 A 组分，一部分基本上不含有 B 组分的强吸附质组分 A 及置换剂 D 从Ⅱ区和Ⅲ区之间输出。而吸附剂下降至Ⅲ区底正好将 A 组分置换完，充满 D 的吸附剂由床层底部排出，回到床层顶部循环使用。

Ⅳ区，D 组分部分解吸区。基本上负载着纯置换剂的吸附剂再循环到床层的顶部（即Ⅳ区的顶部），为了减小后续蒸馏设备的负荷，在那里与从该区的底部进入的仅含 B+D 的流体逆

向接触，弱吸附质组分 B 将吸附剂中的部分组分 D 置换出来，调节该区的流量使该区顶部输出的流体中 B 组分浓度几乎降至零，基本上纯的置换剂又从床层顶部再循环到床层的底部，与新鲜置换剂混合后送入Ⅲ区底部。

典型的工业应用如图 3-96 所示[199]，将床层分为若干个区段（例如 12 个区段），吸附剂不移动，并采用一个流体定向装置——旋转阀，通过旋转阀使固定床的多通道进出口管路定期实现转换，从而使物料能定期地从不同的位置进出。例如，在某一时刻，各物料管接通的塔段与移动床运行时的位置相同，每隔一定时间（例如 2min），所有的物料所接通的区段都向上移动一区段，这样不断的步进，形成了物料与吸附剂的相对运动，相当于吸附剂在床层内“向下”移动，即成了“模拟移动床”。床层区段数根据原料的组分性质等条件不同可以调整改变，很显然，如果床层区段足够多和切换周期足够短，那将接近理想的模拟逆向流动。采用能控制流量的循环泵，使流体在整个床层保持循环流动。

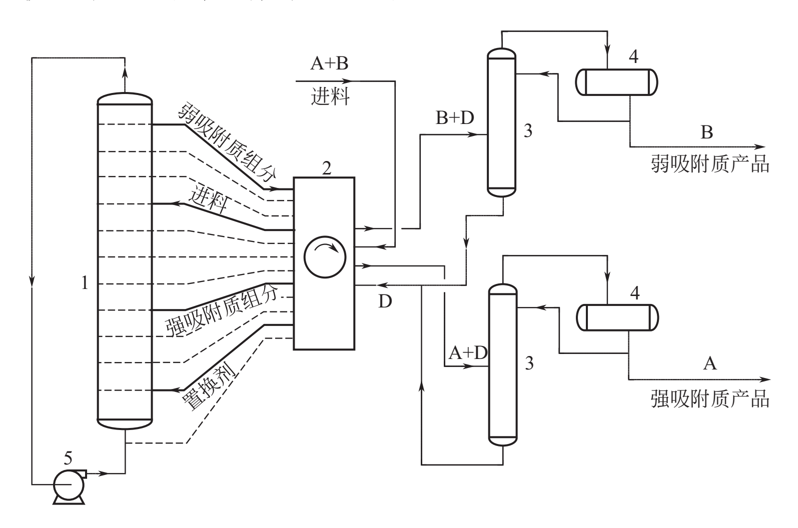


图 3-96　UOP 公司 Sorbex 工艺模拟移动床工艺流程

1—吸附床；2—旋转阀；3—蒸馏塔；4—冷凝器；5—循环泵

目前单套装置的处理量已超过每年 24×10^6t，当处理量在每年 4000～40000t，采用一些单独的塔替代 Sorbex 工艺中塔的一些区段，并用一系列阀门把它们分隔开，即所谓的多床流程，其经济性要好于 Sorbex 工艺[195,200]。模拟移动床吸附工艺多用于液相分离，原则上也可以用于气体分离，但轴向分散可能是它应用于气相分离的主要障碍[201]。我国最早涉足这一领域的大庆石油化工总厂研究所，曾于 1976 年 3 月开展过模拟移动床的气相分离研究，进行分子筛吸附分离空气制富氧的试验，并成功地装配了一台 $5m^3/h$ 的富氧车，灵活供氧[202]，在相同产氧量时比固定床工艺的分子筛用量减少 2/3。装置主要由空气压缩机、冷凝器、脱油脱水罐、12 个塔节的吸附柱、多通道旋转阀、富氧回流罐、产品罐及真空泵等组成。其主要指标是产氧量大于 $5m^3/h$、富氧纯度最高为 92%、压力 0.5MPa、制氧周期 240s，分子筛装填量 90.8kg、产率为 $60m^3/(h\cdot t)$ 分子筛。但是，以后未再见有后续和类似的报道。我国模拟移动床吸附分离技术与先进国家相比还有一定距离，其工业化还有许多硬件和控制问题需要解决，如吸附塔的工业放大、旋转分配阀、高效吸附剂和置换剂的选择等，所以，还需加强此方面的研究，尽早赶上世界先进水平。有关移动床、流化床和模拟移动床的较为详细的论述还可参阅有关文献[203～205]。

3.7 气体吸附干燥脱水工艺

3.7.1 吸附干燥的原理及意义

工业气体通常含有水分，在很多场合下，应用前都需要进行不同程度的脱水，这种从气体中脱除水分的过程，称为气体干燥过程。例如，在石油化工生产中，水分常是催化剂的毒物，使产品质量和收率下降；合成氨生产中，干燥新鲜合成气可以节约能量、延长催化剂使用寿命和增加氨产量；天然气中水汽的存在会造成管道积液，从而降低输气能力和降低热值，加速含 H_2S 和 CO_2 天然气对管壁、阀件的腐蚀，即使温度高于水的冰点时，水也可能和气态烃形成固态水化物，造成输气压降增加，严重时还会堵塞阀门和管道，影响平稳供气；气体在深冷分离前也需要尽可能降低其中的水分，不致在低温区因水结冰堵塞管道而影响运行周期；当工业气体作为冶金保护气时，水分的存在会影响金属制品的外观质量；在氢内冷汽轮发电机运行中，氢气湿度高会造成发电机短路、环护出现裂纹及效率降低等问题，严重影响机组安全运行；干燥的压缩空气作为动力源和保护气氛广泛应用于各行各业，水分会使气动部件锈蚀和通道堵塞，影响使用质量，甚至造成安全隐患，像铝厂氧化铝这类固体的输送和处理都需要干燥空气的保护；在半导体器件和大规模集成电路生产过程中，使用的各种气体中即使仅有微量水分，在高温下都会发生氧化反应影响完整结晶的生长而造成废品。随着科学技术和工业现代化的飞速发展，各行各业对气体的质量要求越来越高，要求气体中的水含量亦越来越低，因此，气体干燥技术也越来越受到重视。

3.7.2 湿气体的性质

含有水蒸气的气体称为湿气体。完全不含水蒸气的气体称为干气体。干气体可以是纯气体，也可以是混合气体，对于后者，就干燥过程的设计计算而言，可将其视为一个整体，不单独讨论其中各个组分，而把湿气体看作是干气体与水蒸气的二元混合气体。在湿气体中水蒸气和干气体是均匀混合的，即两者占有同样的体积和相等的温度，可视为理想气体。湿气体服从道尔顿（Dalton）分压定律，即

$$p=p_g+p_w \tag{3-22}$$

式中，p 为气体的总压力；p_g 为干气体分压；p_w 为水蒸气的分压。

对应于一定的气体温度 t，有一个饱和水蒸气压力 p_s。它就是在温度 t 时水蒸气在气体中的最大分压。含有最大水蒸气量的气体称为饱和气体。表示湿气体干湿程度的物理量称为湿度。常用的湿度表示法有“绝对湿度”、“相对湿度”和“比湿度”。

3.7.2.1 绝对湿度（ψ_a）

单位体积湿气体中含有的水蒸气质量称为气体的绝对湿度，其单位是 kg/m³。其数值等于在水蒸气的分压为 p_w(N/m²) 和温度为 t 时水蒸气的密度ρ_w(kg/m³)。从理想气体公式 $pV=RT$，可得

$$\psi_a=\rho_w=1/V_w=p_w/(R_w T) \tag{3-23}$$

式中　V_w——气体中水蒸气的比容积，m³/kg；

R_w——水蒸气的气体常数，$R_w=461.66$N·m/(kg·K)；

T——气体的热力学温度，K。

如果气体中所含的水蒸气达到饱和时，则称为饱和绝对湿度，它表示在温度 t 时可能达到的最大湿度。

3.7.2.2 相对湿度（ψ_r）

在相同温度和总压力下，绝对湿度与饱和绝对湿度之比称为相对湿度。即同温同压下，湿

气体实际水蒸气密度ρ_w与饱和水蒸气密度ρ_s之比，亦即实际水蒸气的分压p_w与饱和水蒸气压p_s之比

$$\psi_r=\rho_w/\rho_s=p_w/p_s \tag{3-24}$$

相对湿度的数值，在绝对干燥气体中为零，而在被水蒸气所饱和的气体中为1。相对湿度值越低，即距饱和度越远。相对湿度虽然不能表示气体中水蒸气含量的绝对值，但它反映了湿气体吸收水蒸气的能力。

3.7.2.3　比湿度（d）

当气体的绝对湿度变化时，湿气体的总质量也随之变化，但湿气体中干气体的质量是恒定不变的，因此，采用比湿度这个概念比较方便。在湿气体中单位质量绝对干气体中所含有的水蒸气质量称为比湿度或称湿含量或含湿量，其单位是kg/kg。因气体的质量等于气体的物质的量乘以摩尔质量，又由分压定律可知，气体混合物中各组分的摩尔比应等于其分压之比，则

$$d=\frac{m_w}{m_g}=\frac{n_w M_w}{n_g M_g}=\frac{p_w M_w}{p_g M_g}=\frac{\psi_r p_s}{(p-\psi_r p_s)}\frac{M_w}{M_g} \tag{3-25}$$

式中　m_w、m_g——湿气体中水蒸气和绝对干气体的质量，kg；

M_w——水蒸气的摩尔质量，kg/kmol；

M_g——干气体的摩尔质量，kg/kmol；

n_w——水蒸气的物质的量，kmol；

n_g——干气体的物质的量，kmol。

对于空气可以用下式计算其比湿度：

$$d=0.622\frac{\psi_r p_s}{(p-\psi_r p_s)}=0.622\frac{p_w}{p-p_w} \tag{3-26}$$

当已知空气温度t与相对湿度ψ_r时，可按图3-97求得每1m^{3}空气中所含水的质量[238]。

3.7.2.4　露点（t_d）

气体的干燥程度国际上通常用露点温度来衡量，世界气象组织给露点温度下的定义是：在给定的压力下，湿空气被水饱和的温度[239]。通俗地说，湿气体达到结露时的温度叫露点，其单位是℃。

当$\psi_r=1$时，可写成：

$$d=0.622\times\frac{p_s}{p-p_s} \tag{3-27}$$

在一定总压下，根据d及M_w/M_g之值，由上式计算出p_s，然后从饱和蒸汽表中查到相应的温度，即为湿气体的露点温度。相反，根据湿气体的总压和露点也可以计算出它的比湿度d。露点和空气比湿度的关系示于图3-98[240]，图中的比湿度（mg/kg）是所含水蒸气质量与21.1℃、0.101MPa下的干燥空气质量之比。

压力状态下的露点温度，称为压力露点。压力露点与常压露点的关系见图3-99。可以看出，压力露点相同时，压力越高，所对应的常压露点越低。在提及压力露点时，应指明压力值[241]。

3.7.2.5　湿气体比热容（c_H）

在常压下，将1kg干气体和其所带有的$d$kg水蒸气升高温度1K所需的总热量，称为湿气体比热容，其单位是kJ/(kg·K)，如下式所示：

$$c_H = c_g + dc_w \tag{3-28}$$

式中，c_g 为干气体的比热容；c_w 为水蒸气的比热容，等于 1.88kJ/(kg·K)。

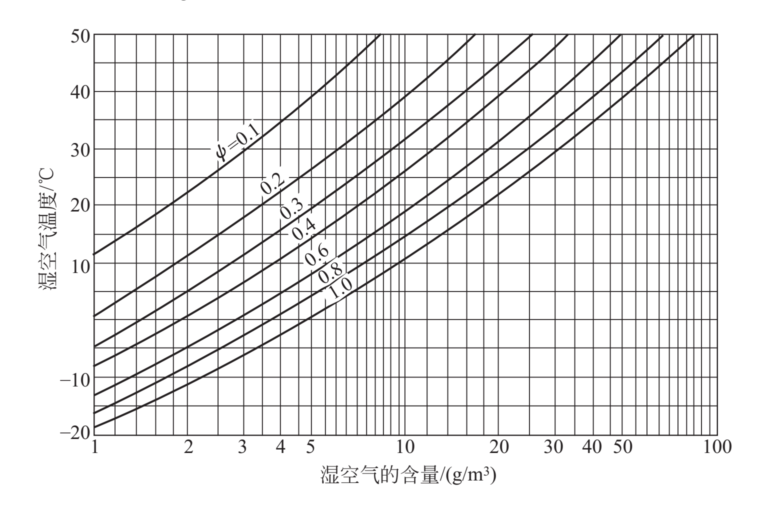


图 3-97　湿空气的温度、相对湿度与含水量的关系

图 3-98　露点与空气比湿度的关系

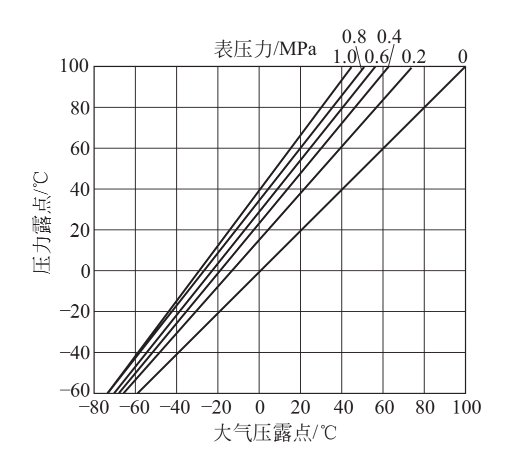


图 3-99　压力露点与常压露点的关系

在工程计算中，干空气比热容取值为 1.01kJ/(kg·K)。

3.7.2.6　湿气体比焓（I）

1kg 干气体的焓及其所带 $d$kg 水蒸气焓之和称为湿气体比焓，其单位是 kJ/kg。湿气体比焓的计算基准是，以干气体和液态水在 273K 时的焓为零，故

$$I = (c_g + dc_w)(T - 273) + d\gamma_0 \tag{3-29}$$

式中　T——气体温度，K；

γ_0——273K 时水的汽化潜热，取 2492kJ/kg。

可看出，湿气体的比焓是随气体的温度和比湿度而变的。

3.7.3　干燥方法

常用的干燥方法有三种：吸附法、冷冻法、吸收法，20 世纪 90 年代初期又开发成功了膜分离法脱水技术。吸附法是将气体中的水分吸附于固体表面而达到干燥的目的。冷冻法是利用制冷设备将气体冷却至一定露点，使水蒸气冷凝成液态而分离掉水分。吸收法是用吸湿性液体

吸收水分后成为稀释溶液或用可溶性固体物质吸收水分后形成饱和液体来干燥气体。膜分离法是利用水蒸气对膜的选择渗透能力，优先透过膜壁而使气体得到干燥。各种干燥方法的干燥程度如表 3-26 所示。

表 3-26　各种干燥方法的干燥程度[242～245]

干燥方法	干燥剂	干燥后的露点温度/℃	干燥方法	干燥剂	干燥后的露点温度/℃
吸附法	活性氧化铝	－64	吸收法	氯化钙	－14
	硅胶	－52		氢氧化钠	－19
	分子筛	－70		氢氧化钾	－58
冷冻法	氨冷冻	－45		三甘醇	－50
	氟里昂冷冻	－23	膜分离法	聚合物膜	－40

气体的干燥主要根据六个条件去选择：系统的工作压力、被干燥气体的流量、进气的最高温度、设备现场的最高环境温度、使用所需的最低压力露点、期望干燥器工作的最低压力。由于吸附法干燥度高，处理气体的流量范围大，应用广，本节重点介绍吸附法。

3.7.4　吸附干燥的基本原理

与其它介质一样，当水分子与固体接触时，由于固体表面原子的剩余引力的作用，水分子会被吸引在固体表面形成吸附相，吸附相的密度比一般气体的密度要大得多，有可能接近液体的密度。固体表面对不同气体和水的引力有差异，有些特定的固体材料表面对水有很强的吸附作用，当气体是含水蒸气的混合物时，在这类固体表面上水蒸气会被迅速吸附到固体表面，从而使气体与水分离，使气体获得干燥。

专用于脱水的吸附剂又可称为（吸附）干燥剂。当含有水蒸气的气体（以下简称湿气体）通过吸附剂的表面时，湿气体中水蒸气的浓度高于吸附剂表面水蒸气的浓度，由于浓度差和吸附引力的存在，湿气体中的水蒸气自动向吸附剂表面转移，并逐步提高吸附剂表面水蒸气的浓度，最后浓度差消失达到平衡，这就是吸附干燥过程。反之，当吸附剂表面水蒸气的浓度高于它上方气体中水蒸气的浓度时，水蒸气由吸附剂表面向气体中转移，并逐步降低吸附剂表面水蒸气的浓度，最后达到平衡，这就是脱附过程。

就单组分气体的吸附而言，当达到吸附平衡时单位质量吸附剂所吸附的气体量（静态平衡吸附容量）与温度、气体的压力以及气体与固体间的相互作用的特性有关。在一定温度下的吸附量与压力的关系称为吸附等温线，如图 3-100 所示。在一定压力下吸附量与温度的关系称为吸附等压线，如图 3-101 所示。

从图中可知，降低温度和升高压力，均有利于增加水蒸气的吸附量；反之，提高温度和降低压力则水蒸气吸附量减少而有利于吸附剂脱附再生。

对绝大多数吸附体系来说，吸附过程是放热过程，而脱附过程是吸热过程。伴随吸附过程的热效应称为吸附热，它是表征吸附现象的特征参数之一。物理吸附的吸附热通常与被吸附气体的冷凝热相当。表 3-27 为常用的几种吸附剂对水蒸气的吸附热。

表 3-27　水蒸气的吸附热[248]

吸附剂	吸附热/(kJ/mol)	吸附剂	吸附热/(kJ/mol)
硅胶	53.6	分子筛	75.3
活性氧化铝	51.9		

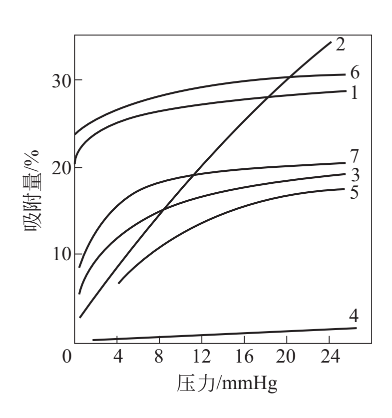


图 3-100　水蒸气的吸附等温线[246]

1—NaA（25℃）；2—硅胶（25℃）；3—NaA（100℃）
4—硅胶（100℃）；5—氧化铝（25℃）；6—CaA 硅胶（25℃）；7—CaA（100℃）　注：1mmHg＝133.322Pa

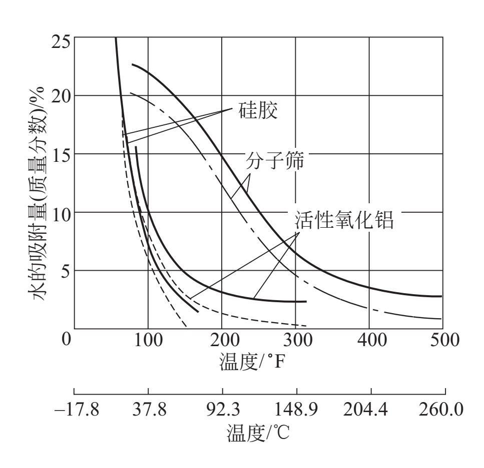


图 3-101　在 1333.3Pa 蒸气分压下温度对各种吸附剂平衡吸水量的影响[247]

虚线表示吸附开始时有 2%残留水的影响

（联合碳化物公司数据）

吸附热可以比较准确地表示吸附剂的活性和吸附能力的强弱。

在工业应用中，吸附过程是通过气体连续流过装填有吸附剂的设备（通常称为吸附塔或吸附器或吸附床）来实现的。例如，当含有水蒸气的气体（如湿空气）流过吸附床时，在出口端最初只有弱吸附组分（如干空气）流出，而大部分强吸附组分（如水蒸气）被吸附在床层的进口端。由于存在吸附剂内外表面的扩散阻力，吸附质不可能在床层的同一横截面消失，而是被逐渐吸附下来，它在气相中的浓度朝床层出口方向逐渐从高到低，形成了 S 形吸附带，传质主要在该段床层内进行，称为“传质区”，参见图 3-10。当最接近进口端的吸附剂在进料气体的条件下为水分饱和后，水的吸附带便向前移动，在吸附带后面的是饱和的吸附区，此区内的吸附剂与吸附质已达到吸附平衡。在吸附带前面是未吸附区，此区内吸附剂没有吸附吸附质。床层中吸附质浓度随时间和位置变化的曲线称为负荷曲线。从形成吸附带起，随着时间的推移，吸附带平行移向出口方向。当吸附带的前端（即出口气体中允许吸附质的最高浓度）达到床层出口端，即到达此吸附过程的转效点（或称为破过点或穿透点）之后，流出床层的气体中，吸附质的浓度开始迅速上升，如图 3-12 所示，此时应该停止吸附操作。

当气体流出吸附床达到规定的转效浓度时，每单位质量吸附剂的吸附量称为转效吸附容量，也称为动吸附容量。它总小于静吸附容量，这是由于相当于吸附传质区长度的一部分吸附剂不能达到饱和的缘故。

3.7.5　常用的吸附干燥剂

3.7.5.1　硅胶（可参见第 3.2.2.1 节）

硅胶是一种坚固多孔的固体颗粒，分子式为 $SiO_2 \cdot nH_2O$。用硫酸处理硅酸钠的水溶液，生成几乎不溶于水的白色胶状沉淀物，即原硅酸（H_4SiO_4），这是一种弱酸，经老化、成型，再用水洗除去硫酸钠后，经干燥脱水即可制成半透明玻璃状的多孔硅胶。其基本结构是由一些链状和网状形式的硅酸聚合物颗粒组成，其外形可以是无定形或球形。主要用于干燥、吸附分离 CO_2 及高级烃类组分等。工业上用的硅胶主要分为粗孔硅胶和细孔硅胶两种。

3.7.5.2　活性氧化铝（参见第 3.2.2.2 节）

活性氧化铝主要组分是三水氧化铝（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$），并含有少量其它金属化合物。一般

选用低铁铝土矿做原料，矿石经粉碎，苛性钠熔融后，再将得到的铝酸钠溶液中和并浓缩，加入晶种后慢慢冷却结晶、过滤和烘干，并在500～600℃下焙烧后，即变为多孔、亲水性的活性氧化铝。外观通常为白色柱形和球形。由于它呈碱性，可与无机酸发生化学反应，故不宜处理酸性气体。

3.7.5.3　分子筛（参见第3.2.2.4节）

分子筛是一种具有骨架结构的碱金属或碱土金属硅铝酸盐晶体。骨架的基本结构是硅氧四面体和铝氧四面体，化学通式为：$Me_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot mH_2O$。式中，Me为阳离子，主要是钠、钾和钙等金属离子；x/n系原子价数为n的可交换金属阳离子数；x和y均为整数（$y/x\geqslant 1$）；m为结晶水的数目。对气体干燥比较重要的是A型和X型结构的分子筛。它们的差别在于晶体结构的内部特征，而吸附机理是相同的。4A和13X型分子筛同是由NaO、Al_2O_3和SiO_2组成，用离子交换法将4A分子筛中75%的钠离子分别置换为钾和钙离子，就制成3A和5A分子筛；同样用离子交换法将13X分子筛中75%的钠离子置换为钙离子，即得到10X分子筛。分子筛的主要特点是具有十分单一的表面孔径，比孔径小的分子可以通过微孔进入并吸附于孔穴内，比孔径大的分子则不能进去，从而按分子直径不同而把混合物分离开来，分子筛由此而得名。由于它的表面具有较强的局部电荷，因而对极性分子和不饱和分子有很高的亲和力。水是强极性分子，分子直径为0.27～0.31nm，比通常使用的分子筛孔径小，所以分子筛是干燥气体的优良吸附剂。它的外观为粉红色或浅灰色柱形或球形。

3.7.6　再生方法

在一定温度和压力下，吸附剂吸附水蒸气的能力是一定的。当能力达到极限，即当床层出口处气体中水蒸气浓度达到转效点时，就应该停止吸附。由于物理吸附是可逆过程，根据低温和高压有利于吸附的规律，可以用高温和低压使吸附质从吸附剂中脱附出来，使吸附剂获得再生。通常，吸附剂有三种再生方法：

（1）加热再生

加热吸附剂，供给水蒸气解吸所需热能，实现水蒸气从吸附剂表面的脱附。

（2）降压再生

降低床层压力，使水蒸气的分压相应降低，改变吸附平衡，实现脱附。

（3）冲洗再生

用一种弱吸附的气体冲洗床层，使水蒸气分压降低，实现脱附。

气体干燥装置多数为固定床吸附塔，通常采用（1）+（3）组合的再生法，称为变温吸附（TSA）法，又称有热再生法；采用（2）+（3）组合的再生法，称为变压吸附（PSA）法，又称无热再生法。

3.7.7　变温吸附干燥工艺

变温吸附（TSA）干燥是利用吸附剂对水蒸气的吸附能力远大于其它气体，以及在低温下吸附水分，在高温下将吸附的水分脱附的特点，组成以两塔为基础的干燥系统。其中一个塔在进行吸附干燥的同时，另一个塔在进行再生，定时切换，循环操作，连续供气。吸附干燥操作温度通常为环境温度。空气干燥压力通常为0.7MPa，很多工业气体本身具有一定压力，如天然气干燥时，气井压力可达5～15MPa。压力高则气体中含水量小，干燥负荷就小。被干燥的气体是由主体气体和水蒸气组成的混合物，大致可分为以下四种情况：

① 主体气体是弱吸附质，例如低沸点的气体氢气、氮气、甲烷和空气等。吸附剂对它们

的吸附力很弱，这些气体通过床层时，很快就流出床层，而水是最强的吸附质，其吸附带在床层中移动的速度最慢，床层中基本上仅发生水的吸附。床层温度无明显变化。

② 主体气体是强吸附质，例如二氧化碳，当用硅胶干燥二氧化碳的初期，它和水一起被吸附，由于它的含量很高，产生的吸附热很大，可以使床层温度上升 40℃以上。待二氧化碳被吸附饱和及大量气体将热量带出床层后，床层温度就会降下来。由于水的吸附力大于二氧化碳，它的吸附带尚在床层的进口端，随着时间的推移二氧化碳逐渐被水置换出来，所以不会影响二氧化碳的干燥。

③ 主体气体是多组分混合气，其中有些组分的吸附力与水蒸气相近，例如湿天然气中的重烃（C_5 以上烃类），当用硅胶干燥湿天然气时，甲烷和乙烷很快从床层出口流出，床层中发生重烃和水的共吸附，硅胶对水的吸附强于烃类，随着时间的推移，重烃慢慢被水从吸附剂中顶替置换出床层，在此时间以后主要发生天然气的脱水过程。对于压力超过 3.5MPa 的高压天然气，其水含量较低，水蒸气吸附放出的热量被大量气体带走，因而床层温升不大，仅 1～2℃[249]。

④ 同前，主体气体亦是多组分混合气，除了脱水外有时还需脱除其它的组分。例如，在深冷空气分离法制取纯氧和纯氮过程中，空气中含有饱和水和约 350×10^{-6}（体积分数）二氧化碳，它们是对装置的性能和正常运转极其有害的杂质，在进装置前需同时被吸附除去。又如在湿天然气脱水时需同时回收重烃，则水和重烃可同时被吸附除去。

吸附剂的再生首先是将加热后的载气通入床层，吸附床层温度逐渐升高，在吸附剂中吸附的水未大量脱附时，床层温度升高很快。但当大量水被脱附时，床层将稳定在一定温度，并一直维持到水分基本脱附完，然后床层温度急剧上升，此时吸附剂加热结束。考虑到吸附剂的加热和装置热损失，脱附 1kg 水的热量约为吸附热的两倍。硅胶所需的再生热量约为 6.27MJ/kg 水，分子筛约为 8.37MJ/kg 水[250]。吸附剂加热结束后，还必须用冷的载气把床层冷却至低于 40℃以下，恢复到吸附时的初始状态。这种把热量、冷量带进带出床层并把水蒸气从床层中移走的载气称为再生气。

由于低压有利于再生，因此，加热和冷却通常在低压下进行（0.02～0.1MPa，表压）。为此，在工业装置的操作中，在吸附结束后需要把床层压力降至接近大气压力，而在冷却结束后还要再把床层压力升至吸附时的压力。

3.7.7.1 TSA 干燥工艺流程

工业上使用最普遍的是两塔干燥装置，两塔 TSA 干燥系统由两台装填有颗粒状吸附剂的固定床吸附塔、一台加热器和一系列阀门组成，其操作步骤见图 3-102，工作原理流程如图 3-103 所示。

时序	1	2	3	4	5	6	7	8
A 塔	吸附				降压	加热	冷却	升压
B 塔	降压	加热	冷却	升压	吸附			

图 3-102 两塔 TSA 干燥装置循环步骤图

现以 A 塔为例，简述两塔 TSA 循环过程：

• 吸附步骤　开启阀 1A、2A，具有一定压力的含湿气体通过管道经阀 1A 从塔的顶部进入吸附塔，气体中的水分被吸附剂吸附，干燥的气体从塔底经阀 2A 输出。当干燥气体中的水分含量增高到接近转效点时，停止吸附。

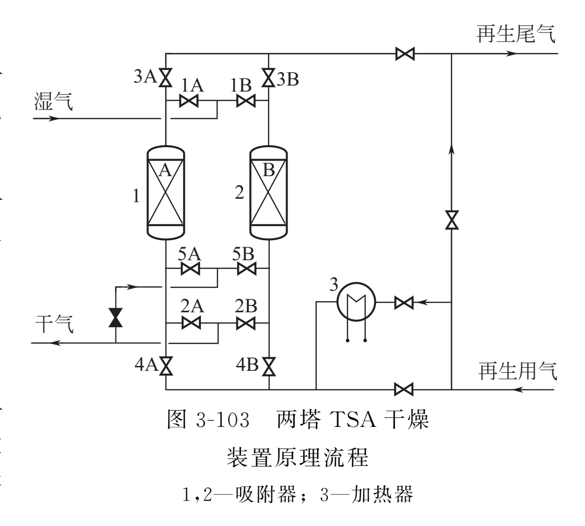


图 3-103　两塔 TSA 干燥装置原理流程

1,2—吸附器；3—加热器

• 降压步骤　停止吸附后关闭阀 1A、2A，开启阀 3A，吸附塔内的气体通过阀 3A 由塔顶排放至塔外，塔内压力降至接近大气压力。

• 加热步骤　经过加热的再生气经阀 4A 从塔的底部进入吸附塔，使吸附剂受热、水分蒸发并由热再生气经阀 3A 带至塔外，塔内压力接近大气压力。当水分基本解吸完毕时，加热结束。

• 冷却步骤　未经加热的再生气经阀 4A 从塔的底部进入吸附塔，冷却吸附剂至环境温度。冷却后的气体经阀 3A 排放至塔外，塔内压力接近大气压力。

• 升压步骤　关闭阀 3A、4A，开启阀 5A，用 B 塔底部输出的部分干燥气体经阀 5 对 A 塔升压，当升至吸附压力时，关闭阀 5A。

B 塔亦经历上述五个步骤，两塔各步操作的时序按图 3-102 设置，以使气体干燥过程能连续进行，其中吸附时间通常为 1～24h，根据具体工况而定；降压、升压步骤所需时间通常设在 5～30min，一旦确定就固定不变。

时序	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A 塔	吸附			降压	加热	隔离		冷却	升压
B 塔	隔离	冷却	升压	吸附			降压	加热	隔离
C 塔	降压	加热	隔离		冷却	升压	吸附		

图 3-104　三塔 TSA 干燥装置循环步骤图

除两塔流程外，也有采用三塔流程的，各塔均要交替经历六个步骤，即吸附、降压、加热、隔离、冷却和升压。三个塔的各步操作时序按循环步骤图 3-104 设置，以使气体干燥过程能连续进行。工作原理流程见图 3-105。其中吸附时间通常为 0.5～8h，根据具体工况而定；降压、升压步骤所需时间通常设在 5～30min，一旦确定就固定不变。以时序 1～3 为例，设定时序 1 的时间为 5min、时序 2 为 3 小时 30 分钟、时序 3 为 25min。在这三个时间段里，A 塔正经历吸附步骤，吸附时间为 4h，湿气体在压力下通过阀 1A 进入 A 塔干燥，干燥后的气体从阀 2A 输出，其中一部分供其它塔升压用。在时序 1 时，B 塔正经历隔离步骤，与 B 塔相关的阀门全部关闭，再生气体经旁路阀放空；此时，C 塔则处于降压步骤，塔内的气体通过阀 3C 由塔底排放至塔外，塔内压力降至接近大气压力。在时序 2 时，B 塔经历冷却步骤而 C 塔则经历加热步骤，此时，开再生阀关闭旁路阀、升压阀，再生气首先经阀 6B 通过 B 塔将塔中热量带出，经阀 5B 排出，然后去加热器 4 加热后，经阀 4C 去加热 C 塔，加热再生后的尾气经阀 3C 放空。在时序 3 时，B 塔经历升压步骤，关闭阀 5B、再生阀开旁路阀、升压阀，升压气体来自一部分已干燥的气体，经升压阀限流再由阀 6B 向 B 塔升压直至基本上达到吸附压力为止；而 C 塔则处于隔离步骤，与 C 塔相关的阀门全部关闭，处于等待状态。时序 4～6、时序 7～9 相继为 B 塔、C 塔处于吸附干燥步骤，而其它的塔则依时序按循环步骤图 3-104 执行相应的操作。由于加热和冷却步骤同时进行，再生时间减少一半，因此，吸附剂的装填量只需

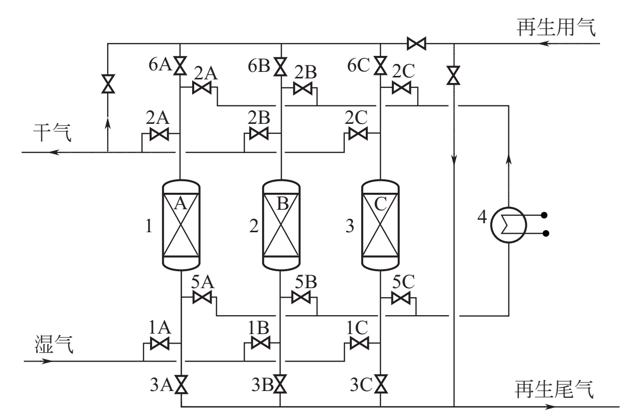


图 3-105　三塔 TSA 干燥装置原理流程

1，2，3—吸附器；4—加热器

同样处理能力的两塔装置的一半。由于再生用的载气在去加热器之前，已经从被冷却床层中获得了一定的热量，因此，它加热所需的热量比两塔装置要少 30%左右。当再生时间大于吸附时间时，亦可选用这种流程。

上述 TSA 干燥的两塔、三塔工艺流程仅是工作原理流程，根据实际的情况，可以在此基础上编制组成具有多种步骤的时序表和工艺流程。例如，时序按图 3-104 中的隔离步骤是为了程序安排的需要，而此时吸附塔没有工作，从时间角度看是一种“浪费”，因此，可以取消隔离步骤，而这时编制的程序加热的时间会比冷却长，或冷却时间比加热长。

在工业装置上，流程上的所有开关阀门均可以使用二通、三通或四通程控阀门以及单向阀门、三通梭阀等，按照工艺原理和气流走向合理的组合，以满足工艺操作的需要。

3.7.7.2　TSA 干燥装置设计原则

吸附干燥器设计应具备的原始参数如下：原料气的组成、压力、温度、处理量及相对湿度或露点；循环周期；对干燥器出口气中水分含量或露点、杂质种类及其含量、温度及压力等的要求。

为了使 TSA 干燥工艺合理、能耗小、投资少以及装置运行稳定，应从吸附和再生两个方面考虑。

（1）吸附

为了缩小设备尺寸，干燥装置应设置在流程中压力最高而温度最低之处。进入吸附塔的气体通常都是按饱和含水量设计的，从图 3-106 可以看到，压力越高、温度越低则气体中饱和含水量就越低，进吸附塔的负荷就越小，而吸附剂在此工况下吸附容量也大，因此吸附塔容积就较小。除特定气源条件或工艺条件外，通常，经济实用的吸附干燥压力（表压）为 0.7～0.8MPa，设计温度一般为 40℃，操作为环境温度，但若环境温度过低会使再生排出气中所含的大量水分在管道中结冰而造成堵塞。对于湿性天然气，如果温度太低，还会形成水化物。为此，在寒冷环境里应对干燥装置的相关部位采取保温伴热措施。

① 吸附剂的选择　吸附剂是吸附干燥装置的核心和基础，选择吸附剂的主要依据是干燥气体的露点要求、水的吸附容量、被干燥气体的性质以及对干燥过程技术经济指标的影响等。图 3-107 为各种吸附剂的平衡吸附容量与相对湿度的关系图。水的吸附容量通常以每 100kg 干燥吸附剂吸附水的质量（kg）来表示。从图 3-107 看出，相对湿度对硅胶的吸附容量影响很大。当相对湿度大于 40%时，它的吸附容量均高于分子筛和活性氧化铝，当相对湿度小于

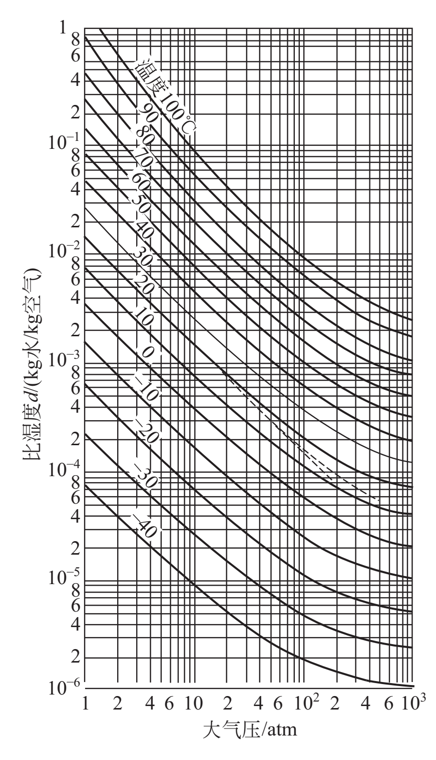


图 3-106 高压空气的饱和湿度[251]

(1atm=101.325kPa)

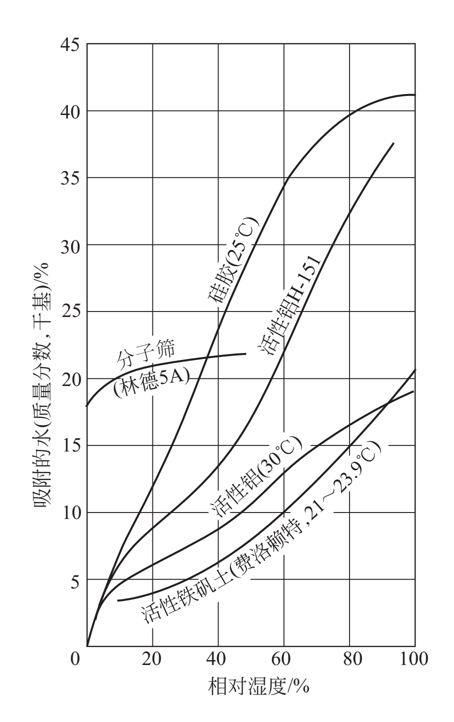


图 3-107 各种吸附剂的平衡吸附容量与相对湿度的关系[247]

40%时，分子筛的吸附容量远高于硅胶和活性氧化铝。利用不同吸附剂的这个特点，可以将分子筛与硅胶或活性氧化铝结合在一起，分层装填组成复合床。湿气体首先通过硅胶或活性氧化铝层，除去大部分水分，气体的相对湿度大幅度下降，然后进入分子筛层，获得露点很低的气体。例如：一个日处理 $4\times10^6 m^3$ 天然气的液化厂，采用这种复合床脱水。原料气在压力（表压）5.2MPa 和温度 32℃以下进入吸附塔，塔的进口端为硅胶，出口端为 4A 分子筛，气体出塔温度为 38℃，干气露点低至－98℃[249]。

表 3-28 是细孔硅胶在不同相对湿度下，以质量分数表示的吸水容量（HG/T 2765.1—1996）。粗孔硅胶在相对湿度 100%时，其吸水容量大于 80%。细孔硅胶在相对湿度 100%时的吸水容量为 38%，而在相对湿度 50%以下时则高于粗孔硅胶，因而，在只装填硅胶的吸附塔中，为达到较好的干燥效果，也可以采用两种型号硅胶的复合床。

表 3-28 细孔硅胶在不同相对湿度下的饱和吸水容量

相对湿度/%	10	50	90
吸水容量/%	≥8	≥20	≥30

绝大多数情况下，上述三种吸附剂都适用于各种气体的干燥，但在以下情况应首选分子筛。

• 当需要获得露点低于－70℃的干燥气体时。由表 3-26 可见，分子筛与其它的吸附剂相比，可以获得露点更低的干燥气体，因为分子筛是一种极性物质，极性越强的或越易被极化的分子，也就越易被它吸附，水是极性极强的分子，因此，即使在水蒸气分压很低的情况下分子

筛仍然具有强烈的吸水性。诚然，由于水的浓度与平衡吸附量之间都呈平衡关系，如果用同样相对湿度的再生气以同样的温度去再生吸附剂，不论何种吸附剂都能得到相同的干燥度[252]，而分子筛能承受更高的温度，所以，能获得更高的干燥度。

• 当必须干燥高温气体（＞50℃）时。由图 3-101 和表 3-29 可见，在高温下只有分子筛才是有效的干燥剂，例如在 100℃时，分子筛的吸水容量是 15%，而活性氧化铝＜3%，硅胶＜1%。

表 3-29　各种温度下水分吸附容量的比较[253]

（平衡状态，水蒸气分压 1333Pa）

温度/℃	25	50	75	100	125	150	250
分子筛/%	22	21	18.5	15	9	6	3.5
活性氧化铝/%	10	6	2.5	＜3	＜1	约 0	—
硅胶/%	22	12	3	＜1	约 0	—	—

• 当气体中除了水分外还含有诸如 H_2S、CO_2、NH_3 等微量杂质，而这些分子又需要和水分一起被脱除时。例如天然气和空气液化前的预处理、氨合成气的干燥和净化等。此时，由于分子筛在吸水的同时，也可吸附这些分子，一些强吸附质的杂质分子在分子筛上的吸附强弱顺序为：$H_2O>NH_3>H_2S>SO_2>CO_2$。

从表 3-30 可见，对表中所列分子，分子筛吸附的能力强于硅胶，这种共吸附性质可使气体的干燥和净化同时在分子筛上进行，当然也可以采用含有分子筛的复合床。例如，用分子筛处理天然气[9]，可同时吸附其中的 H_2O、H_2S、CO_2 等，使天然气露点降至－70℃以下，CO_2 含量$<50\times10^{-6}$（体积分数），H_2S 含量$<5.73mg/m^3$；用 13X 分子筛和活性氧化铝的复合床处理空气[254]，可以使空气露点降低至－80℃，$CO_2<1\times10^{-6}$（体积分数）；用分子筛处理氨合成气[255]，可使合成气中 $H_2O<1\times10^{-6}$（体积分数），$(CO_2+CO)<1\times10^{-6}$（体积分数）。

表 3-30　5A 筛与硅胶吸附能力的比值[246]

（$t=25$℃；$p=666.6$Pa）

吸附质	C_2H_2	NH_3	C_4H_8	CO_2	CO①	C_2H_6	C_2H_4	H_2S	C_3H_8	C_3H_6
分子筛硅胶	8	2	4	5	3	8	3	—	8	20

① 吸附温度为－78℃。

• 当干燥含烯烃的裂解气时。因为烯烃在吸附剂上容易发生聚合，而 3A 分子筛有排斥大分子的能力，其所受的影响较硅胶或活性氧化铝为小。由于高的再生温度会使分子筛表面结炭，而含有稀土元素的 3A 分子筛具有相当高的热稳定性和抗结炭性能[256]，因此其使用寿命可大大延长。

应该注意，当使用分子筛处理含有 H_2S 和 CO_2 的气体时，被吸附的 H_2S 和 CO_2 在分子筛上同时会发生催化反应[247]，生成 COS 和 H_2O。作为催化剂，5A 分子筛活性最低，4A 分子筛居中，13X 分子筛活性最高。由于生成的 COS 难以吸附，早在 H_2S 的吸附发生转效突破前，在处理后的气体中就已有 COS 出现[257,258]。

对含有高浓度 H_2S 和 CO_2 的气体，以及像对硫化氢、氯化氢、氯气、二氧化硫等酸性气体的干燥，必须使用耐酸分子筛，例如，在一个天然气干燥装置中，原料气压力 15MPa，含 H_2S 26%、CO_2 5%、水 $14g/m^3$，使用耐酸分子筛处理后，可使天然气露点达－29℃，其吸

附剂正常工作寿命已达 2 年[249]。国内用浙江缙云天然丝光沸石为原料制成的 JMT 干燥剂是一种很好的耐酸干燥剂[259]，不仅耐酸性能、热稳定性和耐磨性能好，其干燥深度也可达 10×10^{-6}（体积分数）。

关于吸附剂的选择除了上面所述外，还应考虑技术经济因素，即操作能耗和吸附剂的性能价格比（表 3-31）。在满足干燥度的情况下，应该选用再生温度较低、价格便宜的吸附剂，例如对气体露点要求高于－70℃时，可选用硅胶或活性氧化铝；由于活性氧化铝的机械强度大、综合性能较好，在压缩空气干燥中选用较多。对进深冷装置的气体则应选用分子筛或分子筛与活性氧化铝的组合，气体的深度干燥将能大大延长深冷装置的运行周期。对于获得相同露点的气体，复合床的平均吸附容量大于单独的分子筛床层，再生所需的能耗也低，例如，一套规模为 $11000m^3/hO_2$ 的空分设备，将原有的卧式 13X 分子筛吸附器单层床改为活性氧化铝和 13X 分子筛双层床。结果净化后的空气质量未变，使用周期由原来的 2h 延长到 2 小时 40 分，再生热源由中压蒸汽（215℃）改成低压蒸汽（165℃），降低了使用成本[260]。

② 设计吸附容量　在评价、比较和选择吸附剂时通常引用的是平衡吸附容量，设计时则采用吸附剂的动态吸附容量。由于转效点表示在达到指定露点下最大脱水度的容量，为了保证出口气体的露点不被突破，实际操作时均控制在转效点发生之前就停止吸附，设计时要留有一定的余量，同时由于下述原因，在实际设计中还应当考虑安全系数：

• 吸附器前的水分离器不可能完全除去气体中的水滴；

• 吸附剂不可能完全再生（见图 3-108）；

• 吸附剂在经受反复加热再生后，吸附剂表面被炭、聚合物、化合物或压缩机油等覆盖（见图 3-109）；

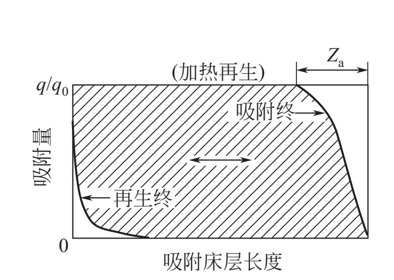


图 3-108　水在吸附床内的浓度分布[252]

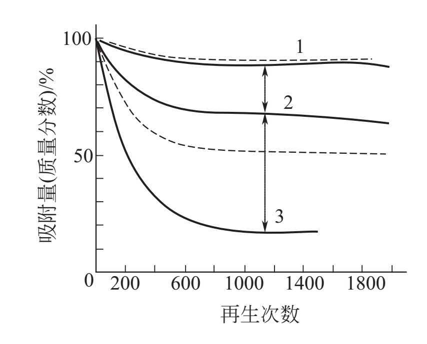


图 3-109　气体干燥时吸附剂的劣化[252]

1—热劣化；2—黏附劣化；3—化学劣化

实线—沸石；虚线—活性氧化铝

• 操作不慎引起超温，使细孔部分消失或气速波动太大造成吸附剂的粉化。

表 3-31 所提供的设计容量是已经考虑了上述这些因素，并适用于国内外生产的吸附剂。

表 3-31　三种吸附剂的再生温度、吸附容量和价格比

项　目	硅胶	活性氧化铝	分子筛
再生温度/℃	150～180	180～250	220～350
设计吸附容量[29]/%	5～8	4～6	6～12
性能价格比	1	约 1.4	2.6～3

对于复合床吸附剂的设计容量和装填量，不同的吸附剂根据它应该承担的负荷分开计算。例如，用活性氧化铝和 13X 分子筛组成的复合床脱除空气中的水分和 CO_2，活性氧化铝的作

用是脱水，由于它对 CO_2 和在相对湿度低时的水分动吸附容量都非常小，换言之，在 CO_2 吸附区和相对湿度低的水传质区都没有优势，因此，在设计时它承担水的饱和区（吸附平衡区）的那部分负荷，其余部分由 13X 分子筛承担。若计算或工况偏离，过多的水分会进入 13X 分子筛层，造成 13X 分子筛吸附 CO_2 容量下降，从而影响空气中 CO_2 的脱附指标。

③ 原料气进塔方向和空塔线速度　原料气进塔通常是两个方向，从上向下或从下向上。有文献［267］推荐从上向下，因为吸附剂很轻，这样可以避免吸附剂上抛引起床层扰动（严重时会造成吸附剂的粉化）。在这种流向下还可以采用相对较大的流速，使塔的直径缩小。反过来，从下向上也有优点，因为原料气往往是通过长距离管道输送到干燥装置，途中由于环境温度的冷却都会有冷凝水或油析出，有时还带有些固体微粒，那么，在进入塔的底部时就可以进一步被分离掉，不致污染床层。另外，降压步骤时的排气方向总是和原料气进塔方向相反，且排气速度大于吸附时的空塔速度，因此，当原料气进塔方向从下向上时，则排气方向是从上向下，对床层不会造成扰动。设备结构上采取一些措施可以防止吸附剂的上抛，勒杜克斯（Ledoux）提出了允许气体向上流动极限速度的半经验方程式[27,264]：

$$G^2/(\rho_g \rho_a D g)=0.0167 \tag{3-30}$$

式中　G——气体的质量速度，$kg/(m^2 \cdot s)$；

ρ_g——在工作情况下的气体密度，kg/m^3；

ρ_a——吸附剂的堆密度，kg/m^3；

D——吸附剂的平均颗粒直径，m；

g——重力加速度，m/s^2。

式(3-30) 是无量纲的，所以任何其它相一致的单位均可应用。然而，对吸附而言低于允许流速并不是合适的或最佳的流速。气体在吸附塔内的流速通常用空塔线速度来表示，即在工作情况下每秒钟空塔（不计装填的吸附剂）单位截面积通过的气体体积。空塔线速度的大小直接影响到气体在床层中流动的方式、接触时间和压力降，最终影响到气体出口露点和能耗。空塔线速度应该大到使气体在吸附塔内呈湍流流动形式[265]。湍流与层流的判别可以由下式决定：

$$Re=D\omega \rho_g/\mu \tag{3-31}$$

式中　Re——雷诺数；

D——吸附剂颗粒的平均直径，m；

ω——气体空塔线速度，m/s；

ρ_g——气体的密度，kg/m^3；

μ——气体的黏度，$kg/(m \cdot s)$。

$Re<1$ 时为层流，$Re>1$ 时为湍流。在湍流的情况下，使气体与吸附剂有充分的两相接触，才能有高的动吸附容量，才能保证气体的出口露点。随着空塔线速度的增大，两相接触时间就相应减少，减少到一定程度时就会影响到动吸附容量。另外，气体流过床层时，由于气体不断的分流和汇合以及与吸附剂颗粒和器壁的摩擦，必然会产生一定的压力降，而克服此压力降就需要消耗功。随着空塔线速度的增大，床层压力降也随之增大而导致能耗的上升，因此在设计中[266]，吸附剂颗粒尺寸多取 1～5mm，最好是 1～3mm；空塔线速度多取 0.1～0.3m/s，最高不超过 0.6m/s；接触时间为 5～15s。

④ 周期时间　干燥周期是由吸附半周期和再生半周期组成的，周期时间的确定应以能保证加热和冷却并使投资和操作费用之和最小为原则。再生过程的完成应该是吸附半周期内被吸

附的水分，在再生半周期内完全解吸并排出塔外，且在下一个吸附循环开始前吸附剂的温度回复到吸附的初始温度。例如，对于两塔 TSA 干燥装置，吸附时间通常定为 8h，加热可取 4h，冷却 3h，留 1h 作为降压和升压时间及备用时间。在实际设计中为了便于生产管理，一般多选用和换班时间相一致，如 8h、16h、24h 等。随着自动控制的发展，20 世纪 90 年代开始，我国制造的干燥装置的切换阀门多采用程序控制器操纵，因此，周期时间可不必强调与换班时间一致，视实际情况而定。缩短周期，吸附剂利用率提高，对切换阀门质量要求亦高。

⑤ 高径比　对于立式床，高径比是指床层高度与直径之比。事实上，在水的动吸附容量、周期时间和空塔线速度确定后，高径比也就确定了。如果计算值与选定值相差较大，则可在推荐的空塔线速度范围内，调整床层的直径和高度，使高径比尽量接近选定值。床层高度必须大于水的传质区长度和保证有足够的接触时间，否则不能保证干燥后的露点要求。基于分子筛试验提供的数据[267]，对于颗粒直径 3mm 的分子筛，其传质区长度为 1m，对于颗粒直径 1.5mm 的分子筛，因为吸水速度较快，其传质区长度约为 0.5m，但压力降有所增加。许多装置在床层进口端使用颗粒直径为 3mm 的分子筛，出口端使用颗粒直径 1.5mm 的复合床，以达到使床层压力降较小、传质区较短的效果。高的床层有利于吸附干燥，但是高到一定程度后效果就不明显，如表 3-32 所示。由于床层高度的增加压力降亦随着增大，因此，在工程设计上，高径比还必须结合压力降和造价一并考虑，通常压力降不超过 55kPa[267]，高径比控制在 2～5[266]。

表 3-32　高径比与水的吸附容量的关系[260]

高径比	1	1.5	1.8	2.3	2.7
相对吸附容量/%	72.2	95.3	99.2	98.7	100

注：将高径比为 2.7 时的吸附容量作为 100%。

(2) 再生

为了经济地实现气体干燥，除了吸附剂要有良好的吸附性能外，吸附剂的再生方法和再生程度也是最关键的。诸如再生气体的露点、气流的方向、再生气量、再生温度和再生时间等都能影响吸附剂再生的好坏，它不仅决定产品的干燥度，还影响吸附床对原料气的处理量。如何判断再生的效果呢？理论上，吸附剂可以获得完全的再生，实际上，由于用于再生的气体本身的露点、再生的温度以及其在床层中分布的不均匀性，在吸附剂中，总有一部分水残留在里面，称为残留水量。残留水量越少，表明再生的效果越好。图 3-110 表示了残留水量与再生温度和再生气露点之间的关系。再生各种吸附剂有个共同的规律，再生温度越高（在未达到烧坏以前），再生气体越干燥，再生气量越多，再生时间越长，再生效果就越好，但是并不一定是最经济和必要的，下面将从几个方面详述。

① 再生气体的选择　再生气体的作用一是在加热期间将热量传递给吸附剂，冷却期间将吸附剂的热量带走，二是及时带走从吸附剂表面脱附出来的水分，使再生结束时气相的水蒸气分压尽可能降至最低。由于气体与气固表面的水存在浓度的差异，得到热量的水分从吸附剂表面脱附后，通过扩散进入再生气体中，再生气体的露点越低，扩散的效果就越好，反之亦然。从图 3-110 中亦可看到在同一再生温度下，再生气体的露点越低，对应的吸附剂残余水含量就越小。然而要找一种露点低的气体作为再生气是很困难的，最易得到的再生气体是干燥后的气体本身，它的露点低又不污染床层。然而，再生后这部分气体饱和了水，压力也降低了，无法利用，只有放空，十分可惜。除非将这部分气体经冷却分离掉水分后，再经过压缩回到原料

气中。

再生气体可以是市售（商品）的惰性气体，例如氮气。为了减少氮气的损失，应该建立一个闭路氮气再生循环系统，见图 3-111。氮气经过鼓风机加压并用电热器（或其它高温热源）加热后进入已饱和了水分的吸附塔内再生吸附剂，携带了水分的氮气离开吸附塔后，在冷却器中被水（或空气）间接冷却到环境温度，再进入气液分离器，分离掉水分后的氮气从气液分离器顶部离开再回到鼓风机的入口。加热再生结束后，有时使用部分干燥过的气体本身来冷却吸附塔，但也可以用闭路氮气再生循环系统的氮气进行冷却。冷却期间停止对氮气加热，此时，氮气中含有的水分在冷却床层的过程中会被吸附下来而污染吸附剂，对接下来的气体干燥带来不好的影响。可以采取一些措施以减轻或消除这种影响，例如，冷氮气进入床层的方向与热氮气相反，或者将冷氮气通过再生气干燥器干燥后，再去冷却被加热好的床层[261]。由于再生气体与被干燥的气体不是同一种气体，为了不影响干燥气体的纯度，通常在冷却结束后，再用少量干燥后的气体本身对床层进行置换，以赶走床层空间留存的氮气。

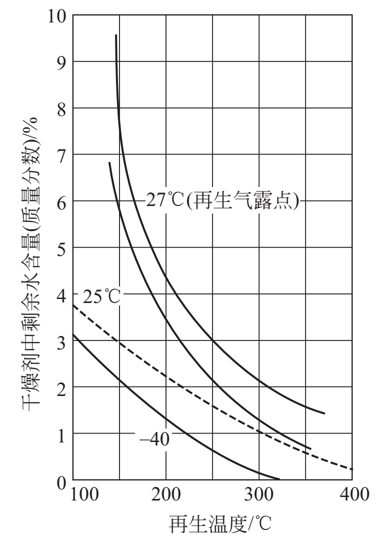


图 3-110　剩余水量与再生温度和再生气露点间的关系[260]

实线—分子筛；虚线—活性氧化铝

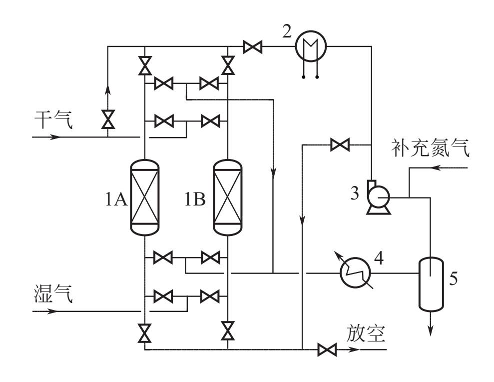


图 3-111　具有闭路氮再生循环系统的气体干燥原理流程

1A，1B—吸附塔；2—电热器；3—鼓风机；4—冷却器；5—气液分离器

工业上有些需要干燥的气体（如乙烯、丙烷、丙烯、氯气、天然气等），如果不能用其它的气体作为再生气，而被干燥的气体本身用于再生气后由于不能直接排放到大气中去，那么，亦必须使用闭路的再生循环系统。对于压力高的气体例如天然气，其再生气体则是从一个减压阀前面的湿原料气总管中取得，减压阀应维持足够大的压力降（0.07～0.1MPa），以便再生气能流经加热器、吸附塔、冷却器、分离器和相应的一系列阀门，再返回到减压阀后面的湿原料气总管中去（如图 3-112 所示），这样的好处是再生后的气体不需排放也没有损失，气体的压力稍微有些降低，但省去了再生气体返回到原料气中的压缩设备。不足之处是再生气体中含有水分并在压力下再生，加热期间只能利用热的压力气体的水分不饱和度所产生的水分扩散效应，由于它容纳水分的能力有限，效果较差，所需的再生气量较多；冷却期间再生气体中的水分会被吸附下来而污染吸附剂，减弱了吸附期间吸附剂的吸水能力。为此，可以在再生气的回路中增加一个再生气干燥器，流程复杂了，但是能克服上述加热期间的缺点，用干燥的再生气

来加热床层，其流程如图 3-113 所示，加热期间，原料气减压阀前湿气体的一部分经四通阀 6C 先到再生气干燥器 2 得到干燥后，再经加热器 3 加热后，再经四通阀 6B 去加热已饱和的床层 1A，出来的气体经四通阀 6A、6C 通过冷却器 4 冷至环境温度，然后在水分离器 5 中分离掉冷凝水，气体则回到减压阀后的湿气体中。冷却期间，只切换四通阀 6C，湿原料气经阀 6C、6A 先进入已加热好的床层 1A，将热量带出，自身也得到预热，再经阀 6B 及加热器 3，反向进入再生气干燥器 2 去再生它，再生出来的气体经阀 6C、冷却器 4 到水分离器分离掉水后，又回到减压阀后的湿气体中。图 3-112 和图 3-113 所示干燥流程的再生和吸附步骤操作压力基本相同，故又称为等压干燥流程。

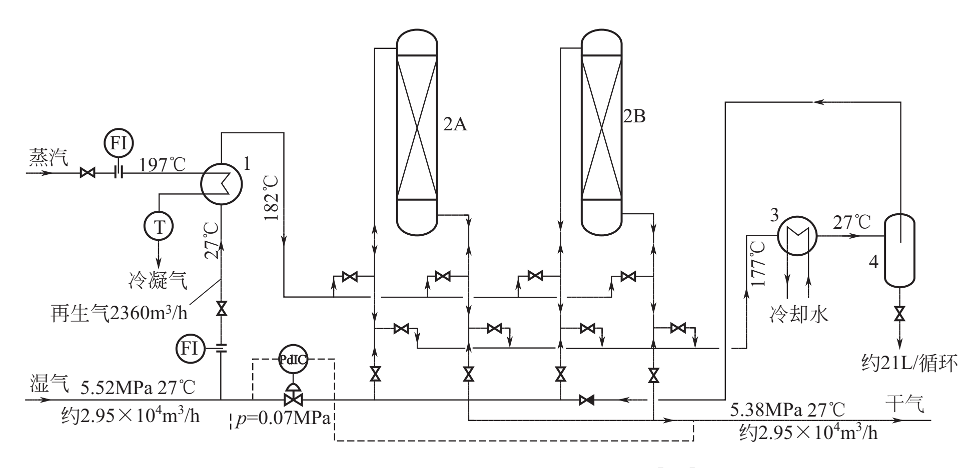


图 3-112 典型天然气干燥装置流程[247]

1—再生气加热器；2A，2B—吸附器；3—再生气冷却冷凝器；4—分离器

被干燥的气体本身作为再生气的另一种流程是采用干燥后的气体作为再生气，这股再生气由于通过吸附床层和再生床层后，压力降低而无法再自动返回到原料气进口处，因此，需要一台再生气压缩机以克服流程阻力，如图 3-114 所示。其与图 3-105 主要不同之处是在冷却出口气至加热器（盐浴炉）之间增加了一个换热器和一个温度调节阀 TV-01。当三塔切换初期，冷却出口气温度比加热再生出口气温度高，此时，调节阀 TV-01 全开，冷却出口气直接进盐浴炉加热；在切换中后期，随着冷却出口气温度逐渐降低，加热再生出口气温度逐渐升高，当前者的温度低于后者时，调节阀 TV-01 全关，前者先进入换热器与后者换热，充分利用后者的热量，然后再去盐浴炉。该流程的优点一是利用干气作为再生气源再生效果好；二是更合理地利用了热能，比常规的流程节能约 30%。

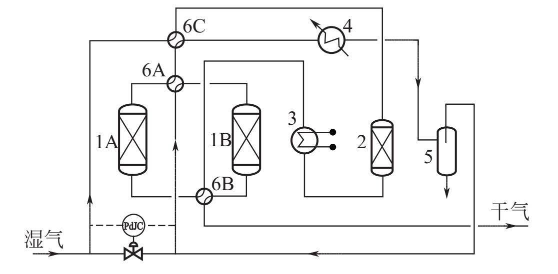


图 3-113 具有再生气干燥器的气体干燥流程

1A，1B—吸附器；2—再生气干燥器；

3—加热器；4—冷却器；

5—水分离器；6A，6B，6C—四通阀

对于压缩空气的干燥，它在加热期间的再生气体通常取自环境空气，经过鼓风机加压并用电热器（或其它高温热源）加热后再生吸附剂，在冷却期间再生气体则采用干燥后的压缩空气本身。其特点是在加热期间节省了压缩空气的消耗，虽然增加了鼓风机的能耗，由于压力很低故能耗也不大。在冷却期间由于采用了装置本身提供的低露点空气，虽然损失了部分压缩空气，但冷却效果好，不会影响吸附期间吸附剂的吸水能力。

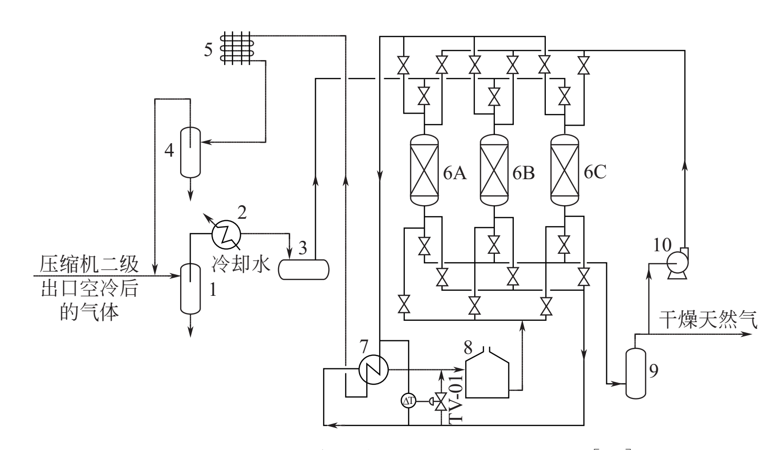


图 3-114 天然气干燥 TSA 节能工艺流程[283]

1—水分离器；2—水冷却器；3—过滤式分离器；4—再生气分离器；5—空冷器；6A，6B，6C—吸附器；7—换热器；8—盐浴炉；9—粉末过滤器；10—再生气压缩机

如果气体的干燥是作为后续工序的预处理，那么后续工序往往能提供一种干燥的气体来作为干燥装置的再生气体。例如，深冷空分设备中，冷箱前的空气干燥净化系统的再生气体，就利用从冷箱出来的污氮。污氮的露点低（－60℃），气量多，是十分理想的再生气体。又如用 PSA 技术从富含二氧化碳的气体中提取二氧化碳的过程，原料气进入变压吸附装置之前需要干燥，其干燥系统的再生气体是取自 PSA 装置吸附二氧化碳后的干燥放空废气。

② 再生气体的流动方向　一般来说，再生气体向下流动有利于清除停留在吸附剂上的水分，但更应考虑的是，再生气体的流向和吸附时湿气体的流向之间存在一定关系，再生气体是顺向（顺着吸附干燥流动的方向）还是逆向（逆着吸附干燥流动的方向）流动会影响到产品的纯度和工艺的合理性。

加热期间，再生气体逆向流动的再生效果优于顺向流动。因为吸附停止的时候，床层中水的浓度分布是从进口端向出口端由高向低递减，靠近进口端的那一段吸附剂全被水分饱和，靠近出口端的那一段有一部分几乎未被水分污染。逆向流动时热的再生气最先接触到的是床层出口端，此时再生气最干净，因此出口端的那一段吸附剂容易得到完全再生，而这一段吸附剂直接影响流出床层的干燥气体的质量；另外，再生气是从床层进口端排出，在那儿大部分被吸附的水离开床层的距离最短，因此，需要的热量和再生的时间也较少。反之，如果再生气体顺向流动，那么，进口端的大部分水分将流经整个床层，这样，不仅要消耗更多的再生热量和时间，更不利的是会污染床层出口端那部分几乎未吸附水的吸附剂，不但造成了二次吸附、二次解吸，还使再次气体干燥的质量得不到保证。如果顺向加热，对于相同的时间、流量和吸附剂量，再生温度至少要比逆向流动高 20℃。

冷却期间，如果再生气体的露点比较低（或者是干燥的），那么，再生气体逆向流动的再生效果优于顺向流动，它可以把水的吸附前沿进一步朝进口端推移，其流程如图 3-103 所示。如果再生气体的露点比较高，那么，再生气体逆向冷却会使再生气中的水分污染床层出口端的吸附剂，严重影响气体再次干燥的质量。在这种情况下，应该采用顺向冷却。虽然再生气中的水分在冷却的中后期会吸附在进口端，在一定的程度上影响了吸附剂的吸水量，但这种影响在设计中留有适当的吸附剂余量即可解决，不会影响气体干燥的质量，其流程如图 3-111 所示。如果冷却时间许可的话，也可以采用自然冷却的方式。图 3-115 表示了当使用循环式冷却再生气体时，四种再生气体流向的床层残余水分分布情况，以及对出口气体干燥程度的影响。从

图 3-115中可看出，（c）流向组合的出口气体干燥情况最好，（a）、（d）最差。

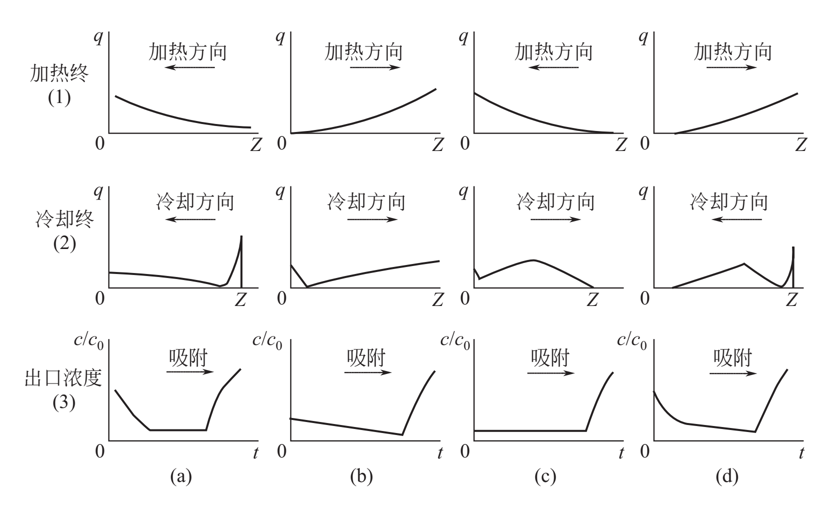


图 3-115　四种再生气体流向的床层残余水分分布和出口气体水分流出曲线[252]

q—残留水吸附量（%）；Z—床层长度；c/c_0—出口浓度/入口浓度；t—时间

③ 再生气量的确定　再生气量是根据加热所需的热量以及冷却所需带走的热量而定的，它又和再生温度、再生时间有关。加热期间当再生温度和加热时间确定以后，加热所需的总热量 Q_J 是下列各项热量之和：

• 加热被吸附的水所需的热量 Q_1；

• 水脱附所吸收的热量（相当于吸附热）Q_2；

• 加热吸附剂所需的热量 Q_3；

• 加热吸附塔所需的热量 Q_4；

• 加热保温层所需的热量 Q_5，如果是采用内保温层，则不计算加热吸附塔壳体所需的热量；

• 热量损失（受热塔体外表面向周围空间散发的辐射热）。

在前几项所需热量之和上增加 10%～15%的热量。即

$$Q_J=(Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5)\times(1.1\sim1.15) \tag{3-32}$$

则加热期间再生气量 V_J 为：

$$V_J=Q_J/(t_J c_p \Delta T_J) \tag{3-33}$$

式中，t_J 为加热时间；c_p 为再生气的比热容；ΔT_J 为再生气加热进口温度与床层加热始、终温度的平均温度之差。

冷却期间需要带走的总热量 Q_L 为 Q_3、Q_4 和 Q_5 之和，那么冷却期间再生气量 V_L 为：

$$V_L=Q_L/(t_L c_p \Delta T_L) \tag{3-34}$$

式中，t_L 为冷却时间；c_p 为再生气的比热容；ΔT_L 为床层冷却始、终温度的平均温度与床层加热起始温度之差。

如果加热和冷却是同一种气源，那么取数值大的为其再生气量。从式(3-33) 中可以看到，当 Q_J、t_J 和 c_p 一定时，ΔT_J 随着再生气加热进口温度降低而减小，则加热再生气量 V_J 就增大。在有些场合下，干燥装置能获得较多的再生气量，例如，干燥装置作为后续工序的预处理，那么后续工序往往能提供较多的干燥气体来作为干燥装置的再生气体，此时，再生的温度可以适当降低（例如，比原定的再生温度低 30℃）而不会影响干燥的质量。从另一种角度讲，

降低再生温度会使得再生气体可容纳或携带的水分减少，那么，需要的再生气量就要增加。另外，有文献［267］报道，再生气体的流速必须高到在床层产生 226Pa 的压力降，才能使再生效果更好。为此，可以用欧根（Ergun）方程式计算，当操作压力在 0.35～6.89MPa 范围内时，对于颗粒直径为 3.2mm 的分子筛，最小合适流速为 0.04～0.025m/s，对于颗粒直径为 1.6mm 的分子筛，最小合适流速为 0.015～0.01m/s。

④ 再生温度曲线　再生操作条件，通常是通过对再生气进出床层的温度加以监控，特别是对再生气出床层温度的监控。在再生过程中，再生气体进出床层的温度随时间变化所形成的两条曲线称为再生温度曲线，如图 3-116 所示。再生运行状况的好坏都会在其温度曲线上有所体现，因此，认真检查和分析再生温度曲线对装置运行具有重要的指导意义。

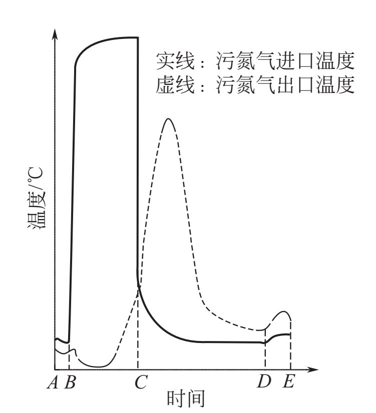


图 3-116　再生温度曲线[268]

现在分四段说明图 3-116 中温度变化情况：

• *AB* 段（降压步骤）　降压过程引起部分水分脱附，脱附所需热量只能来自床层本身，使床层温度下降从而影响到排放气，造成再生气出口处温度稍有下降。

• *BC* 段（加热步骤）　加热开始，再生气进口温度快速上升，然后一直稳定在所要求的再生温度上。而再生气出口温度最初反而继续下降，可降低到－10℃左右，有时再生气出口管道外表面还会有结露甚至结霜现象。这时高温再生气通过床层首先将热量传递给再生气进口端的吸附剂，使之升高温度而再生，同时再生气本身的温度也随之逐渐下降。在到达再生气出口端附近时进一步将此处的水分大量脱附出来，大量的脱附热不仅消耗掉再生气的全部热量，还使床层温度下降，导致再生气出口温度急剧降低。加热中后期，随着热量不断供给和脱附的水越来越少，整个床层的温度也随之逐渐上升。根据吸附剂和具体流程的不同，加热步骤结束时再生气出口端的温度控制在 60～120℃左右，此时，床层内的温度分布由再生气进口端的最高温逐渐降至再生气出口端的温度。

• *CD* 段（冷却步骤）　冷却开始时，再生气进口温度迅速下降，冷的再生气把再生气进口端附近床层中储存的大量热量不断地推向再生气出口端，达到了把再生气出口端附近的吸附剂进一步加热再生的效果，再生气出口端的温度不仅不降低反而进一步上升直至最高点，这点称为“冷吹峰值”，然后才逐渐下降至接近环境温度。当用湿气体作为冷吹气时，冷却床层时将发生吸附剂被水预饱和，为减小其影响，床层冷却进行到 50～55℃ 即停止。由于吸附剂和具体流程的不同，冷吹峰值的温度在 100～160℃之间不等，它说明床层内所有吸附剂都已经在此温度再生过。

• *DE* 段（升压步骤）　吸附剂新鲜的表面在升压过程中吸附气体引起床层温度略有上升。

在加热步骤需要监控的是再生气的温度、流量和加热时间，冷却步骤需要监控的是再生气的流量和冷却时间。有时，*CD* 段再生气出口温度曲线上会出现两个甚至三个峰值，这种现象是床层不平整的典型特征[268,269]。通常是由于操作事故使床层受到冲击而造成，严重时还会使部分吸附剂粉化，一旦出现这种情况，就要及时处理。

3.7.7.3　节能流程

在压缩空气 TSA 干燥装置中有两种节能流程：一是微热再生流程；二是压缩热再生流程。

（1）微热再生流程　20 世纪 90 年代中后期国内推出了一种介于有热再生和无热再生之间

的折中流程，是在无热再生流程的基础上增加一只加热器，即再生气取自干燥后的空气本身，再用加热器对再生气进行“微”加热（低于有热再生的再生温度），其目的在于这种再生气比无热再生气能容纳更多的水蒸气，因而相对于无热再生法要少消耗一些再生气，再由于加热的温度不高，因而相对于有热再生法可以节约热能的消耗。由于对再生气量和再生温度的要求较为苛刻，均处于无热和有热再生的操作条件下限，故操作余度较小，对自动控制的要求较高。要详细了解此类流程的节能效果，可参阅有关资料[262,270～273]。

（2）压缩热再生流程　常规压缩空气干燥装置流程为将空气压缩至 0.7～0.8MPa 表压压力，压缩后产生压缩热，排气温度可升高至 120～160℃，通过后冷却器被水冷却至 40℃以下，然后进入干燥装置。而当压缩空气压力（表压）在 0.4～1.6MPa 范围，干燥装置再生所需的热量仅相当于压缩空气从 120℃至 80℃所放出热量的 27％～94％[263]，因此，国外在 20 世纪 70 年代便推出了利用压缩机高温排出气的热量直接加热再生吸附剂的干燥装置。由于加热再生时无耗气、利用了“废热”又节省了冷却水等优点，国内在 20 世纪 90 年代也开发了这类装置。早期的流程是全部的热压缩空气通过再生床层，再生出来的水蒸气在随后的冷却器中冷凝并分离掉，然后再进入吸附床层。冷却床层时，是将压缩空气先冷却后，全部通过已加热好的床层，气流方向与吸附时的方向相同，出来的气体再经冷却分离水后进入吸附床层。由于干燥装置再生所需的热空气量约为装置处理量的 1/3～1/4[274]，改进后的流程是将压缩后的热湿空气分为两路：一路主气流经减压阀后与热再生后的支气流汇合再经冷却、水分离后进入吸附床层去干燥；另一路支气流为再生气流去需再生的床层，然后再与减压阀后的主气流汇合。压缩热再生流程的缺点是干燥质量易受最终排气压力波动的影响，由于实际运行中排气压力通常都低于额定压力，这样会造成排气温度降低和排气中水分含量增加，其后果是再生不完全和干燥负荷增加，最终导致干燥气的露点上升。如果再生气（特别是冷却期间的再生气）使用干燥后的空气并在再生气路上增加一台增热器，则干燥质量将明显改善[275]。

干燥装置的节能必须以保证净化气的露点为前提，过分追求低露点，就要多付出不必要的能耗，过分追求节能，就会得不到所需露点的净化气体。

3.7.7.4　转轮式干燥器

转轮式干燥器是一种较为特殊的 TSA 干燥器，因为它不需要一系列的塔器和切换阀门，而是通过一个浅薄的转轮状吸附床来达到气体干燥的目的。它的核心部件是吸附转轮，其转轮是一种以陶瓷纤维为基材，经圆盘状成型、烧结，并涂覆有氯化锂、硅胶、分子筛的整体吸附剂，它具有等距、平行、均一的类似蜂窝结构的气体通道。这样，转轮不仅具有了与气体接触的巨大表面积，同时提高了转轮的吸湿效率。通常，转轮分为吸附干燥区、加热再生区和冷却区 3 个扇形面，转轮以 8～10r/h 的速度缓慢旋转，以保证整个干燥的连续。当被处理湿气体通过转轮的吸附区时，其中的水蒸气被吸附，气体获得干燥由风机送出，其露点可低于－40℃。同时，另一路是经过再生加热器后的高温空气（一般为 100～180℃）逆着吸附的方向流过转轮的加热再生区，使转轮中已吸附的水分蒸发，再通过再生风机将湿气体排出到室外；再一路是干燥气体亦逆着（或顺着）吸附的方向流过转轮的冷却区，将刚加热好的床层冷却至环境温度，加热和冷却的气体量通常小于处理气体的 30％。

转轮式干燥器是 20 世纪 50 年代从国外发展起来的，国内生产类似的干燥设备约有 20 多年的历史，称为氯化锂转轮除湿机，用于空气中脱水。早期这种设备的转轮是由吸附力强、耐高温并含有氯化锂吸湿剂的两层（一层波纹状，另一层平板状）石棉纸相卷而成。纸与纸之间形成许多蜂窝状的小通道，以增加湿空气与石棉纸芯的接触面积来提高除湿能力。此外，用无

机胶料聚合铝作为保护剂，把氯化锂吸湿晶体牢牢嵌固在石棉纤维上，以免氯化锂被空气带走。这样既不会腐蚀除湿设备及工艺设备，又不需补充新的氯化锂，并能提高吸湿纸强度，使转轮纸芯长期使用[276,277]。近十年来国内生产这类设备的厂家很多，转轮的材料也有明显的改进。例如，将氯化锂涂布在微孔硅胶-硅酸盐纤维纸为基材制成的蜂窝状陶瓷转轮上[284]。

转轮式干燥器更多的是应用于常压下气体的除湿，单机能力可达 $15\times10^4 m^3/h$。由瑞典 Atlas Copco 公司开发的 MD 系列转轮式压缩热再生干燥器则可在较高的压力下干燥空气，是专为该公司生产的 ZR 系列无油螺杆压缩机配套设计的，其流程如图 3-117 所示[274]。从图 3-117 中可以看出它的核心设备是一个以 6.6r/h 速度缓慢旋转着的吸湿转轮。它是一种由很薄的浸硅玻璃纤维纸制成的蜂窝转轮，该干燥剂用量约为传统双塔式干燥器的 5%，其 75%为干燥区，25%为再生区，具有快速吸附和脱附的特点，再生温度只需 125℃。压缩机二级出口的热空气约 3/4 经后冷却器冷却分离冷凝水后，在喷射器中引射脱附水后的再生空气并与之相混合，然后进入转轮的干燥扇区进行干燥。压缩机二级出口的热空气约 1/4 作为再生空气不经后冷却器而直接进入转轮的 90°再生扇区，对旋转着的、在干燥区吸附了水分的转轮进行再生，然后携带着脱附的水分在再生冷却器中冷却，并在壳体内的气水分离区分离冷凝水后进入喷射器。转轮在旋出热再生扇区后的温度仍然很高，在再生扇区与干燥扇区之间增设了大约有 10°夹角的冷却区，在此区域内，干燥空气的一小部分回流，对转轮进行冷却，然后进入再生扇区的出口密封罩。转轮的驱动功率仅为 0.12kW。MD 系列干燥器的干燥空气压力在 0.7MPa 下，环境温度 10℃时露点为－40～－35℃，在环境温度 40℃时为－20℃。

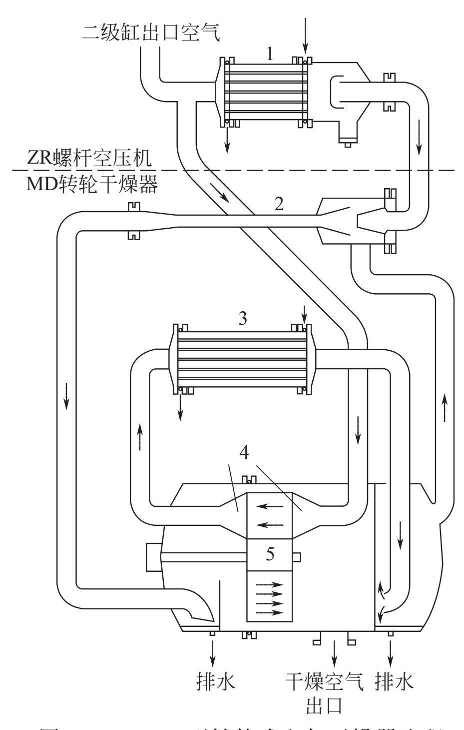


图 3-117　MD 型转轮式空气干燥器流程
1—后冷却器；2—喷射泵；3—再生冷却器；4—密封罩；5—转轮

3.7.8　变压吸附干燥工艺

变压吸附（PSA）干燥的原理是由斯卡斯特罗姆（C. W. Skarstrom）[278]提出的，它的特点是吸附和再生在同一温度不同压力下进行和完成，故又称为等温吸附。即在较高压力下吸附水分，然后它不是用加热而是用降压进行解吸再生。首先采用机械方法逆向降低床层压力至低压（接近大气压力），此时只有极少量水分解吸出来，再使用已干燥气体本身的一部分作为再生气，在接近大气压力下逆向冲洗床层，并借助床层的吸附热，将大量被吸附的水蒸气扩散到再生气中，从而进一步降低吸附剂表面水蒸气的分压，改变气固吸附平衡，实现脱附，最终水蒸气随再生气排放到系统外。这种方法的再生效果远不如加热再生，有效吸附容量很小，所以，PSA 工艺采取短周期（5～10min）的快速循环，组成以两塔为基础的 PSA 干燥系统。其中一个塔在进行吸附干燥时，另一个塔同时在进行再生，定时切换，循环操作，连续供气。吸附剂常用的是硅胶、活性氧化铝和分子筛。

3.7.8.1　PSA 干燥工艺流程

以两塔为基础的 PSA 干燥系统主要由两台装填有颗粒状吸附剂的吸附塔和一系列程控阀

门组成，其操作循环的步骤见图 3-118，原理流程如图 3-119 所示。现以 A 塔为例，简述两塔循环过程。

时序	1	2	3	4	5	6
A 塔	吸附			降压	冲洗	升压
B 塔	降压	冲洗	升压	吸附		

图 3-118　两塔 PSA 干燥装置循环步骤图

• 吸附步骤　开启阀 1A、2A，具有一定压力的含湿气体通过管道经阀 1A 从塔的底部进入吸附塔，气体中的水分被吸附剂吸附，干燥的气体从塔顶经阀 2A 通过管道输出。当干燥气体中的水分含量逐渐增高到接近转效点时，停止吸附。

• 降压步骤　关闭阀 1A、2A 停止吸附，开启阀 3A，吸附塔内的气体通过阀 3A 由塔底经管道排放至塔外，塔内压力降至接近大气压力。

• 冲洗步骤　从 B 塔阀 2B 出口的干燥气体中引出一部分气体作为冲洗气经限流阀，再经阀 4A 从塔的顶部进入吸附塔，逆着吸附时的方向冲洗床层，使吸附剂里的水分蒸发扩散到冲洗气中，经阀 3A 通过管道排放至塔外，塔内压力接近大气压力。当水分基本解吸完毕时，结束冲洗。

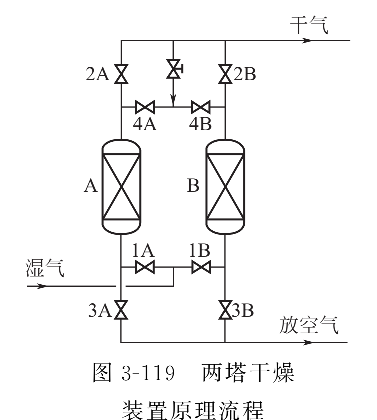


图 3-119　两塔干燥装置原理流程

• 升压步骤　关闭阀 3A，继续开启阀 4A，用 B 塔顶部输出的部分干燥气体经限流阀和阀 4A 从 A 塔顶部进入，进行升压至吸附时的压力，然后关闭阀 4A。

B 塔亦经历上述四个步骤，两塔的时序按图 3-118 设置，因此可以循环操作连续干燥气体。

在工业装置上，所有的开关阀门均可以使用二通、三通或四通程控阀门以及单向阀门、三通梭阀等，按照工艺原理、系统压力和气流走向合理组合，以满足工艺操作的需要。

3.7.8.2　PSA 干燥装置设计原则

上述的两塔工艺又称为 Skarstrom PSA 循环，目前已广泛应用于工业规模的空气干燥领域，对于这种 PSA 循环，Skarstrom 提出了两个很有用的概念：第一，短周期和每次循环低的处理量，以储存吸附热；第二，逆向冲洗气与原料气体积比应服从 1∶1 的规则（这里的体积比是指在它们各自的压力下计量的体积之比）。为了获得纯产品，在每次循环中床层内各点的实际逆向冲洗体积均应超过实际原料气体积。即在等温吸附过程中，床层自发完成了热量和质量的平衡。

对于第一个概念，是把床层当作循环热交换器，把吸附时产生的吸附热用来为解吸提供热量。由于周期短、每次循环的原料气处理量低，吸附所产生的热量来不及被气体带走，尚储存在吸附剂内，其热量正好被紧接着的解吸所利用，还能抵消部分解吸所产生的降温，这也是 Skarstrom 专利[279] 的基本原理。周期时间在 10min 以内，温差约 2℃，当周期时间约为 60min 时，则有 10℃温差，周期时间长，吸附时的大部分吸附热都被干燥气体带走，而无法储存在吸附剂内，尚存有的吸附热无法满足再生时吸附剂细孔内水分的蒸发，只能夺取吸附剂本身的热量，因而使得床层温度下降，如图 3-120 所示。冷的床层会使吸附剂表面的水蒸气压力显著下降，为此，就势必要大大地增加再生气的用量，这样会降低干燥气的回收率而得不

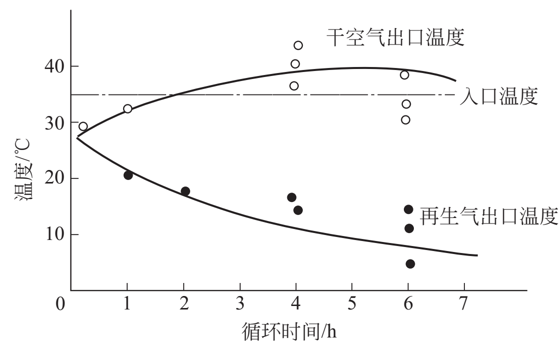


图 3-120　循环周期与床层温度的变化[280]

偿失。

对于第二个概念，是基于对无热再生干燥器的观察而得。在干燥含饱和水分的压缩空气时，能容纳全部进来的水蒸气的冲洗气的最小体积应等于每次循环的原料气实际体积。$1m^3$ 空气，在任何压力下，容纳的水蒸气量都是相等的，温度决定了空气容纳水蒸气的量。当空气压缩后又被冷却到压缩前的温度时，其实际体积等于压缩后压力的倒数，由于其实际体积已经缩小，那么，进入无热再生干燥器的水分也相应减少同样倍数，因此，低压下逆向冲洗气用相同于原料气的实际体积去冲洗床层，就能刚好容纳上一次循环原料气带进来而被吸附在床层中的水分，即再生气的出口最高露点等于高压原料气的入口露点。由于再生冲洗空气中，往往其中水蒸气含量尚未达到饱和状态就排放出去了，所以，实际冲洗气/原料气体积比必须大于 1，通常在 1.1～2.0。根据上述体积 1∶1 的概念，最小冲洗气量[280] V_R 可以用下式来表示：

$$V_R = V_F / (p_L / p_H) \tag{3-35}$$

式中　V_R——逆向冲洗气量，m^3/h；

V_F——入口原料气流量，m^3/h；

p_L——冲洗再生时压力，MPa；

p_H——吸附时压力，MPa。

无热再生干燥均以上述两个概念为基础，亦即建立在热量和质量平衡的基础上，它与有热再生干燥的区别是其再生不用外热，而是用床层本身积蓄的吸附热去提供脱附所需的汽化热，以及用装置本身提供的低露点常压气体冲洗再生床层。而其吸附过程则和有热再生干燥一样，因此吸附过程中对装置设计的要求也基本相同，只是允许的空塔线速度较低，通常取为0.05～0.1m/s。由于吸附塔受到空塔线速度和高径比的限制，其实际吸附剂用量要比理论计算值多得多，因此，吸附剂实际设计的吸附容量远低于它的动吸附值，有文献［281］报道约为0.2%～0.5%。

3.7.8.3　PSA 干燥、操作条件

PSA 工艺的再生特点决定了它的气体损失远大于 TSA 工艺，以压缩空气的干燥为例。表现一，冲洗气量约为被处理空气量的 14%～20%，而 TSA 工艺约为 3%～5%。表现二，冲洗必须在低压下进行，在相同温度下，其压力越接近大气压力，空气饱和的水分就越多，那么，在每次切换时就必须把床层压力降到大气压力，即要把床层中存留的压缩空气放掉。由于周期很短，切换频繁，由此放掉的压缩空气量约占处理量的 1.5%。

根据上述特点，PSA 装置的操作就是要在正确控制干燥气体露点的前提下，首先通过调整周期时间的方法，以减少气体损失为目的进行节能运行。延长周期时间，降低对干燥气体的露点要求，就没有使用价值；缩短周期时间，刻意降低干燥气体的露点，就会增加气体不必要的损失；如果原料气的相对湿度远低于装置设计条件，可适当延长周期时间，以减少气体排放损失；如果原料气压力低于装置设计条件，床层吸水负荷就会增加，那么，就要相应缩短周期时间，以保证干燥气体的露点。其次，床层冲洗压力从一开始就应尽可能保持在接近大气的压力，使冲洗气体最大限度地容纳水分，使冲洗气

量更接近最小用量。

3.7.9 吸附干燥的特点及适用场合

吸附法具有气体干燥程度高、工艺及设备简单、技术成熟、易实现自动化操作、吸附剂可再生重复使用等优点，缺点是能耗较高，对于TSA工艺主要是热能的消耗，对于PSA工艺则是压缩能的消耗。

吸附法主要适用于对气体露点要求较高（常压露点－40℃以下）的场合。TSA工艺由于气体损失小、再生彻底的特点，更适用于对取之不易的气体、有毒气体的干燥以及需要深度干燥气体（常压露点－70℃以下）的场合。PSA工艺则更适用于空气的干燥。当冲洗气体可以用干燥的低压废气来替代时，其处理空气量可超过$35\times10^4 m^3/h$。另外，当用PSA技术分离气体混合物，从中提取弱吸附产品时，原料气中的水分与其它杂质组分被同时脱除，产品气的露点一般都在－60℃以下。

由于吸附剂对固体微粒、油雾及由气流携带的液体水都非常敏感，为了延长吸附剂的寿命和使吸附法干燥装置能长期稳定运行，原料气在进入装置之前，应先用气液分离器、气体过滤器将气体中可能夹带的固体微粒、油雾及液滴分离掉。一般要求进入装置的气体其固体微粒控制在$3mg/m^3$以下、含油量控制在$0.1mg/m^3$以下及液滴控制在$3\sim25\mu m$范围内[282]，输出装置的干燥气体是无油的，但是，吸附剂在受到长期压力和气流频繁交变的影响下，其表面会摩擦下来一些细小粉末，如果下游用气设备对粉尘有严格要求的话，应该设置除尘过滤器。对于无热再生干燥装置，由于切换频繁，采用性能可靠的长寿命程控阀门相当重要。对于有腐蚀性的气体，需要选择合适的材质和元件去防止侵蚀。另外，在存在易燃易爆的情况下，应有特别的安全考虑、特定的再生方式和选用防爆的控制装置。

3.8 固定床吸附塔的结构

固定床吸附塔多为圆筒形容器，根据气体在塔内流动的方向可分为轴向流吸附塔（简称轴流塔）和径向流吸附塔（简称径流塔）。流动方向与容器中轴线相平行的称为轴流塔，与容器直径相平行的称为径流塔。

3.8.1 轴流塔

固定床最常用的是轴流塔，如图3-121所示，其特点是设备简单，均为垂直安装，故常称其为立式塔，其占地面积小。轴流塔有大的高径比，因此有较好的动力学效果，然而床层阻力也较大。在较高的吸附压力，床层高度通常控制不超过6m，对于处理像含氢气体这类混合气，其床层阻力不会超过1kPa，就是黏度较大的气体，其阻力降也不超过20kPa。对于需抽真空的塔，床层不宜过高。而对于吸附压力仅相当于鼓风机出口压力，如VSA空气制富氧工艺，其床层高度就要控制在2～3m之内。塔径尺寸的选取主要根据吸附时气体实际空塔线速度，它除了要考虑不能超过吸附剂颗粒上抛速度外，主要取决于吸附动力学的要求。随着装置处理能力的增大，塔的直径也随之增大，但是，受设备运输和能制造的容器封头的限制，轴流塔的最大塔径约为5m[119]，对于更大规模的装置，除了采用并联吸附塔外，只能采用具有更大流通面积

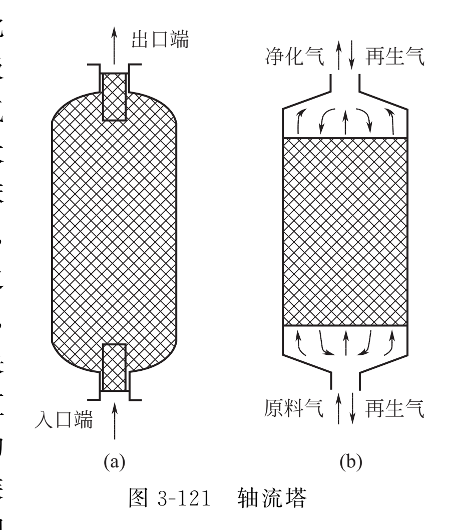


图3-121 轴流塔

的径流塔。

对于直径小于 0.6m 的轴流塔，其吸附剂的重量可由下封头直接承受，塔的进出口应分别设置过滤器，起到过滤粉末和气体分布的作用，而进出口端的吸附剂本身也能起到进一步改善气体分布的作用，如图 3-121(a) 所示。直径大于 0.6m 的轴流塔，为了气体更好地在床层分布，由下部支承花板对吸附剂承重，如图 3-121(b) 所示，下花板上的开孔应考虑通气能力及均布气流的问题。对 PSA 工艺，其支承板应尽可能安置在下封头上，以减少塔内非吸附空间。塔的进出口除了应设置过滤器外还应有折流挡板，以防止气流直接冲击吸附剂。支承花板上还应铺设数层不同目数的不锈钢丝网，以防吸附剂颗粒从花板孔中下落。床层顶端可以采用花板作为限制顶层吸附剂颗粒流态化的设施，在第一次装填使用半年后再补充装填结实之后效果才好。床层顶端也可以放置一层惰性陶瓷球用以压紧吸附剂，但陶瓷球与吸附剂之间应用不锈钢丝网隔开。对于复合床层，不同吸附剂的界面上可以铺设或不铺设丝网。有文献 [206] 报道，在支承花板下部可以安放高热容材料例如陶瓷球，形成一个积分热交换区，将气体解吸时产生的冷量积蓄起来，再交给下一步进来的热原料气。也有文献报道[207,208]，直径大于 0.6m 的轴流塔下部不设支承花板，而是从下封头起向上开始从大颗粒陶瓷球逐渐向小颗粒分四层排列，然后在其上面装填分离用的吸附剂。气体在进入这四层不同颗粒尺寸的陶瓷球时，形成许多多变的沟流，最终以很均匀的流速进入吸附床层，不仅可起到代替气体分布器的作用，还能减少塔内非吸附空间。

3.8.2 径流塔

径流塔按放置形式可分为卧式和立式两种，如图 3-122 所示，以卧式居多，可以是单床层或复合床层。径流塔的优点除了阻力降小外就是只要简单增加筒体长度就能适应处理能力增大的需要，特别适用于低压大气量的装置，随着空气干燥和空气制富氧装置规模越来越大，径流塔的应用也会越来越多。

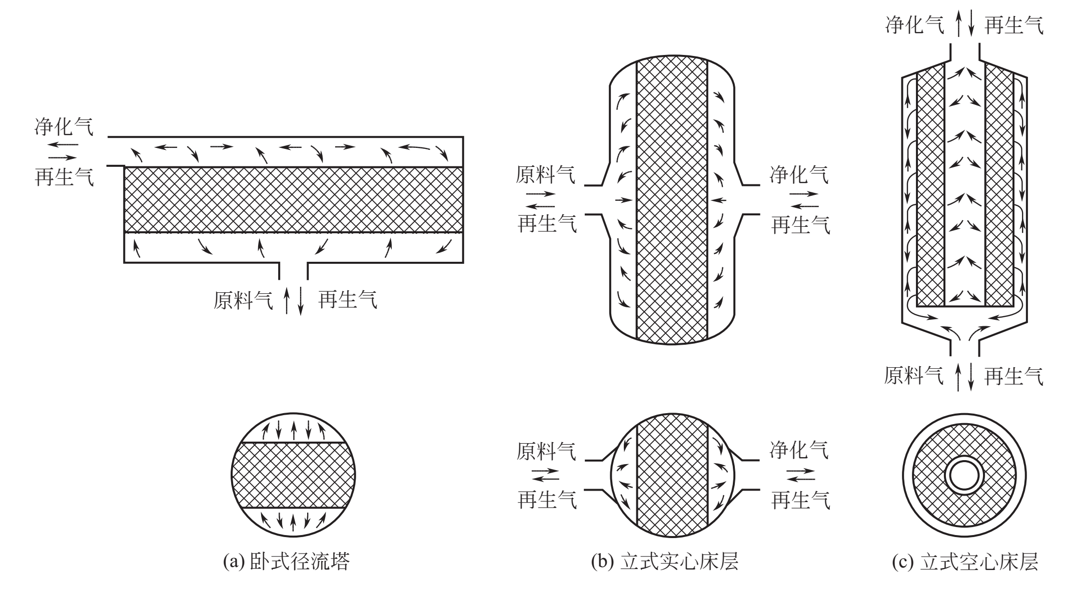


图 3-122 径流塔

卧式径流塔常称为卧式塔，如图 3-122(a) 所示，它占地面积较大，另外，其气体流动比轴流塔复杂：一是由于塔壁是圆弧形，其沿着原料气流动方向的横截面积从开始到直径部位逐

渐增至最大随后又变小，导致气体流速也随之发生相应的由大变小再变大的变化，因此，其允许的线速度比轴流塔的要小些；二是气体从中心部位进入时，径、轴向比值大，气体流经床层时偏流也大，一旦床层不平或气流不均就易造成气流短路，使部分吸附剂颗粒呈流态化，加剧吸附剂的粉化，因此，对气流分布器的设计提出严格的要求，通常在出厂前或现场要对床层进行风速测试，调整气流分布器的结构及导流片的布置，以实现气流的均匀分布。由于气体分布的需要使径流塔结构上比轴流塔存在较大的非吸附空间，这对变压吸附来说不是很有利。

立式径流塔分为实心和空心两种床层，吸附剂是夹在 2～3 个多孔护板（或称格栅）之间的矩形或环形空间，可以是单床层或复合床层。其与卧式塔相比有两个优点：一是吸附剂装填容易；二是如果有时实际操作气流速度超过设计速度，或因阀门故障造成气速过高，都不会引起吸附剂的流态化，而且，这种结构也不可能出现吸附剂装填不平现象，也就排除了局部流态化的可能。实心床层如图 3-122(b) 所示，其实就是卧式塔的垂直设置，实心床层较厚，因此较适于吸附压力较高的工艺，如图 3-59 所介绍的 PSA 空气干燥工艺。空心床层又称环形床层，如图 3-122(c) 所示，这类床层的特点是床层展开面积大，厚度薄，不仅同样的处理能力塔的尺寸较小，而且，正反向气流阻力都比卧式塔和实心床层要小得多。环形床层具有有利的气体流动方向，因为气体流量在吸附阶段是从外到里减小，在解吸阶段是从里到外增加。而环形床层的流通面积正是从外到里逐步减小的，因此其流速要比卧式塔或轴流塔均匀得多，这就改善了吸附剂床层的利用[209]，然而，沿床层轴向气体分布均匀是至关重要的，它取决于气流分布器的设计[210]。

立式径流塔的吸附床层可以安装在容器的下封头上[211]，也可以固定于容器中部[212]，也有悬挂于上封头的[213～215]。用于 VSA 制氧的床层底部都是刚性密封，而顶部都是弹性软密封，在其上面有一压缩腔，当其充压时，底部的软密封会向下变形，压紧床层吸附剂不致松动。

径流塔由于其内部结构复杂，制造难度大，材料消耗较多，更适于大型 VSA 制氧和大型空气净化装置，而结构比较简单的单床层环形塔则适用于废气治理场合的应用。

3.8.3 嵌入式蜂窝状板块径流塔[37,216]

这类床层是用成型的蜂窝状整块吸附剂嵌装于容器内制成径流塔。所谓的蜂窝状吸附剂是指通过将粉末状活性炭或硅酸盐添加黏结剂挤压加工制成蜂窝状板块（方形或圆形），特别适用于加工小型的具有一定规格和批量的制品；或者以活性碳纤维或硅酸盐纤维为基材，制成波纹纸状，加入适当的黏结剂多层叠加成蜂窝状板块，硅酸盐的蜂窝状板块则作为一种载体再浸渍硅胶、活性炭、分子筛吸附剂，经高温干燥后即成为蜂窝状板块吸附剂，这种波纹纸层叠法主要适合加工成少量、多品种的中、大型成型制品。蜂窝状结构是一种很具吸引力的形态，由于它具有等距的、平行直通的气流通道（通道直径约 1mm），通道四壁存在无数的微孔，这种结构有利于气体均匀流动和降低阻力，有利于增加气体和吸附剂之间的接触，有利于解吸。由蜂窝状板块制成的径流塔分立式和卧式两种，可以拼装成六角形、正四方形或扁平的四方形，如图 3-123 所示。吸附剂更换方便，但吸附剂的制作成本较高。这类径流塔较适用于废气治理场合的应用。

3.8.4 换热型吸附塔

换热型吸附塔可分为列管式和板翅式两种，其仅适用于 TSA 工艺。列管式吸附塔常用于需要严格控制吸附温度或再生温度的场合（如图 3-25 所叙述的工艺），其结构示意图如图 3-124(a) 所示，由于设备制造和吸附剂装填较为复杂，以及存在较严重的壁效应，故很少

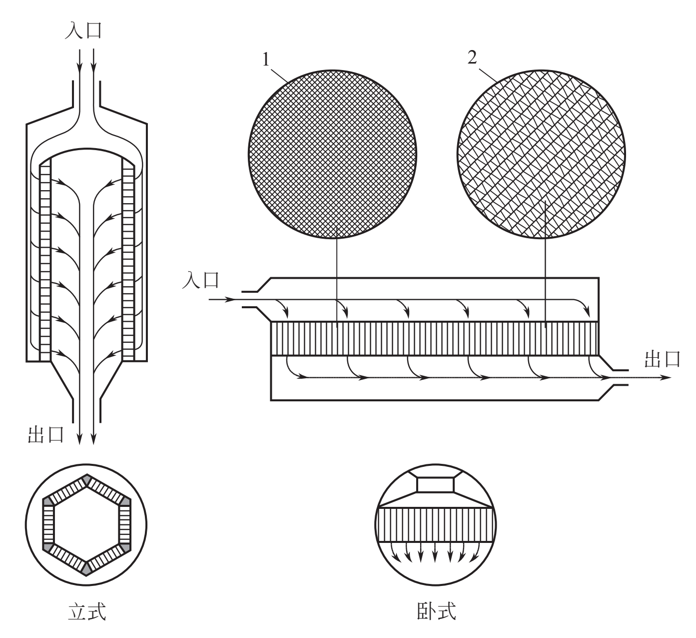


图 3-123　嵌入式蜂窝状板块径流塔

1—挤压成型的蜂窝状吸附剂；2—波纹纸层叠蜂窝状吸附剂

使用。也有在床层中设置盘管（蛇管）以替代列管，或其它间接加热形式，原理都是一样的。板翅式吸附塔使用的吸附剂是 ACF[217]，其结构示意图见图 3-124(b)，一个通道是吸附剂层，可通过原料气或再生气；另一个通道是金属翅片层，可通过冷却剂或加热剂。这种结构的换热效果较好，加热和冷却床层快，循环时间可以短，适用变压变温吸附（PTSA）工艺回收 VOCs，其设备紧凑但制造难度较大。这类吸附塔由于是间接加热床层，其效果不如热气体直接加热床层好。

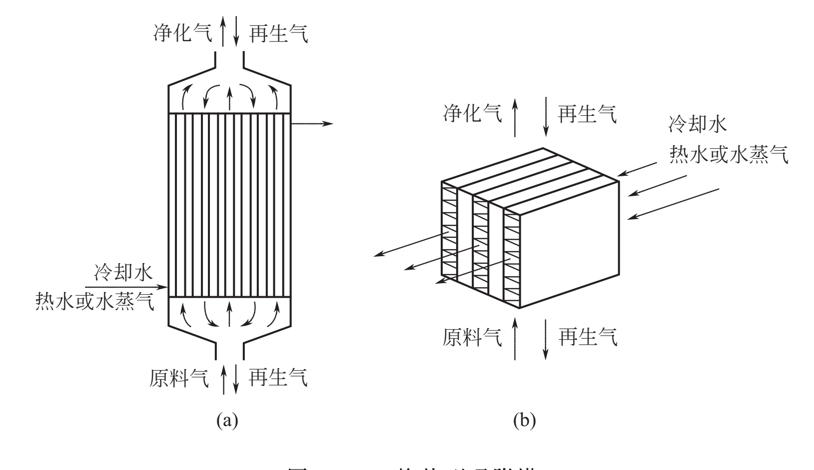


图 3-124　换热型吸附塔

3.9　转轮吸附器（旋转式吸附器）

转轮吸附器是一种比较特殊的吸附器形式，它的运行方式属于连续方式，而它的吸附剂是固定在容器中不作相对的运动，但是，吸附剂作为一个整体却通过驱动机构的带动作旋转运

动，所以，通常又把它归属于移动床。转轮吸附器的核心部件是吸附转轮，早期是用颗粒状吸附剂充填于转轮中，现在更多的是通过挤压法和波纹纸层叠法特制成内部呈蜂窝状结构的整体，其外形呈圆形，有的像飞轮状的大圆盘，有的像圆柱，也有做成平板状模块嵌装在吸附器内组合而成。根据用途所用吸附材料可以是活性碳纤维，或是以硅酸盐纤维（如陶瓷纤维、玻璃纤维）为基材制成圆形或平板形蜂窝状载体，经焙烧后再涂覆活性炭、硅胶、疏水性分子筛或氯化锂等复合而成。根据气流在床中的流动方向，分为轴流床和径流床。可用于 TSA 也可以用于 PSA。TSA 转轮吸附器最初是在 20 世纪 60 年代初期由瑞典 MuntersZeol 公司根据其用于空气干燥的转轮吸附器基础上开发出来的，应用于从废气中脱除 VOCs，20 世纪 60 年代后期日本东洋纺绩（株）综合研究所和达金工业（ダイキン工業）公司开发出蜂窝状活性炭转轮[218]，到 20 世纪 90 年代初期 Munters Zeol 公司又开发了疏水性沸石转轮，可耐 600℃的高温，具有足够的强度和挠性，能经受住强酸的腐蚀和由热产生的应力。空气干燥参见第 3.7 节，这里主要涉及从废气中脱除 VOCs，PSA 转轮吸附器可用于气体的主体分离，是 20 世纪 90 年代才发展起来的新技术。

3.9.1 TSA 转轮吸附器

图 3-125 是 TSA 典型的轴向流转轮吸附器工作原理图，吸附转轮的圆周表面是密闭的，而其两侧的径向剖面轴向贯通可通气流内含吸附材料。吸附转轮由若干个面积相等的扇形室组成，扇形室之间可以用金属板隔开，以免切线方向串气，对于蜂窝状吸附剂则无需用金属板隔开（因为其本身具有许多平行轴向通道的特点就使它不可能切线方向串气）。通常整个轮面分为吸附、加热再生、冷却 3 个区域，如果把转轮细分为 10 个面积相等的扇形室，其中相当于 6～8 个扇形室的面积定为吸附区，而加热、冷却各占 1～2 个扇形室的面积（有的转轮不设冷却区），其两侧各用特制的密封装置将它们与吸附空间隔离，位置固定不变而又不影响转轮的旋转（如采用氟化橡胶软密封条），通常加热、冷却区的面积都远小于总轮面面积的一半。转轮安装在一个固定的支撑框架内绕轴缓慢连续旋转，当含有吸附质的气流正面通过转轮时，吸附质在转轮的吸附区被吸附，气流得到净化；与此同时，热气流从反面经密封装置通过加热区解吸先前被吸附的吸附质、冷气流亦从反面（或正面）经密封装置通过冷却区冷却已再生好的吸附剂。当转轮按顺时针方向以一定的速度旋转时，一部分已冷却好的吸附剂进入吸附区、一部分已加热再生好的吸附剂进入冷却区、一部分已饱和的吸附剂进入加热区，换言之，吸附和解吸是同时在转轮的不同区域实施，并在旋转过程中使转轮的每个部分都能得到再生，通过这样一种操作方式，使气体仅通过一个转轮而不需要切换阀门就得到连续的净化，同时吸附剂也得到连续的再生。吸附转轮的直径范围从约 0.2m 到至少 5.2m，最大处理气量可达 $100\times10^4 m^3/h$。轴向流转轮吸附器大都垂直安装，其旋转轴与地面平行（如图 3-125 所示），也可以水平安装。

图 3-126 是 TSA 径向流转轮吸附器工作原理图，吸附转轮呈环状，其上下径向剖面是封闭的，而内外圆周面可通过气流。原料气从外侧圆周面进入吸附转轮，净化气从内侧圆周面引出；加热气和冷却气分别从各自的密封装置内侧进入，通过该区的吸附床，再从密封装置外侧引出。这种类型的吸附器其吸附转轮的结构可以是整块也可以是多模块拼装而成。

还有另一种形式的径向流转轮吸附器如图 3-127 所示[219]，这种吸附器是由一组外形呈梯形的吸附单元 5 组成，其中都含有吸附床 7，这些吸附单元 5 围成圆环形垂直安装在一个转轮 3 上，再放置于密封支撑盘 6 上，吸附床 7 都与直立旋转轴 4 相平行。密封支撑盘 6 又放在机械基础 1 之上，密封支撑盘 6 下面的底盘 2 基本上是由吸附、加热进出集气箱和相应的进出导

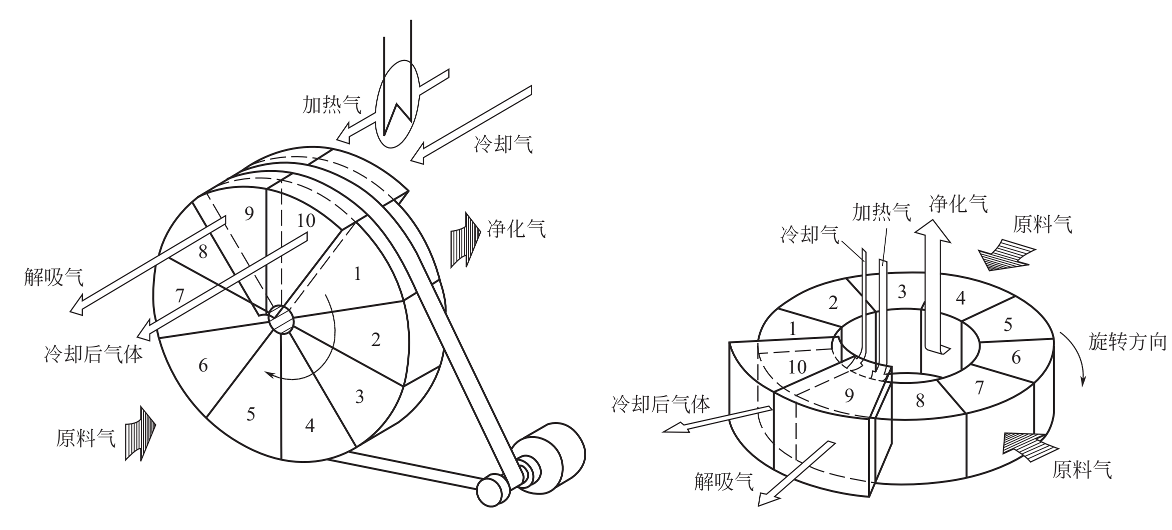


图 3-125　TSA 轴向流转轮吸附器工作原理　　图 3-126　TSA 径向流转轮吸附器工作原理

管组成，一对加热进出集气箱只占一个吸附单元的面积。待净化的原料气从管 15 经吸附进口集气箱再经孔道 11 进入吸附单元 5 的外侧气流空间 9 再径向通过吸附床 7，净化后的气体从内侧气流空间 8 经孔道 10 及吸附出口集气箱再经管 16 输出。加热气体则从管 17 经加热进口集气箱再经孔道 10 进入吸附单元 5 的内侧气流空间 8 再径向通过吸附床 7，加热后的解吸气体从外侧气流空间 9 经孔道 11 及加热出口集气箱再经管 18 输出。转轮 3 带动吸附单元 5 一起旋转，旋转是间歇的，也可以是连续的。而密封支撑盘 6 和底盘 2 则固定不动，密封件是采用弹性对接密封。随着转轮旋转一圈，每一个吸附单元 5 都会经过一次加热区而获得再生。这类装置的外貌如图 3-128 所示。径向流转轮吸附器的结构相对而言比较复杂，占地面积较大，特别适合处理大流量、低浓度、组成复杂的废气，由于吸附组件可模块化设计，它可以配置多层不同吸附材料的组合来适应这种气源，并且吸附模块更换容易而快速，具有较大的操作弹性[220]。

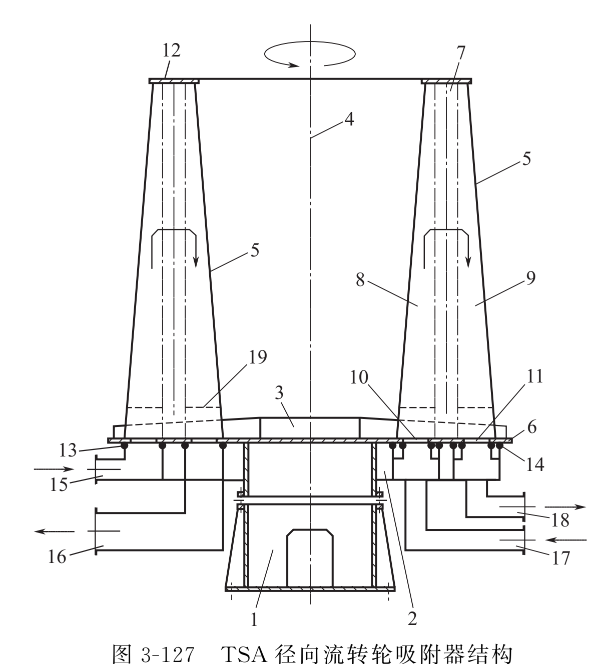


图 3-127　TSA 径向流转轮吸附器结构

1—机械基础；2—底盘；3—转轮；4—直立旋转轴；5—吸附单元；6—密封支撑盘；7—吸附床；8—内侧气流空间；9—外侧气流空间；10,11—孔道；12—顶板；13,14—密封件；15—原料气进口管；16—净化气出口管；17—加热气进口管；18—加热气出口管；19—气体分布筛

图 3-129 是充填颗粒吸附剂的卧式轴向流转轮吸附系统和焚烧系统图[221]，其吸附转轮是卧式放置，转轮分成许多扇形室，彼此由金属板隔开，内装颗粒状吸附剂。含有 VOCs 的废气经过滤及冷冻除去粉尘和液滴后，由吸附器的顶部进入，从上朝下轴向通过吸附转轮的吸附区，空塔速度约为 1m/s，净化后的废气则从底部出来，经由烟囱放空再生用的新鲜冷空气经转轮上部冷却区的密封装置进入，顺着吸附

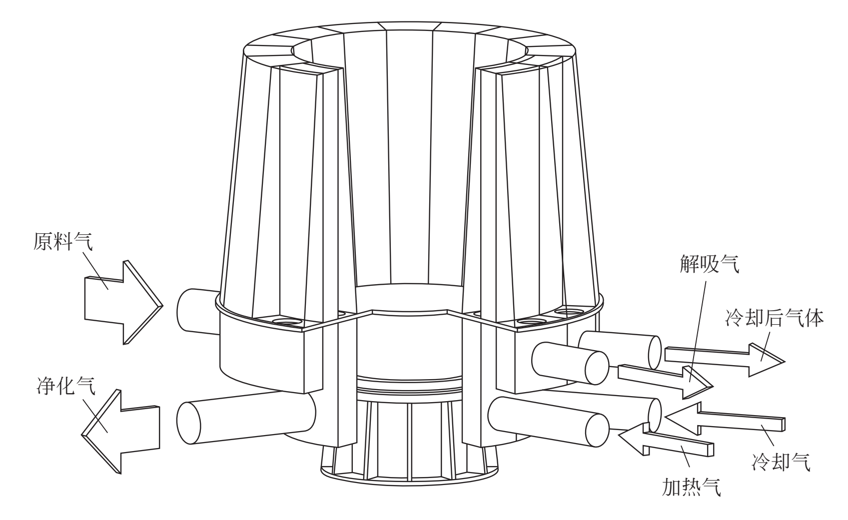


图 3-128 TSA 径向流转轮吸附器外貌

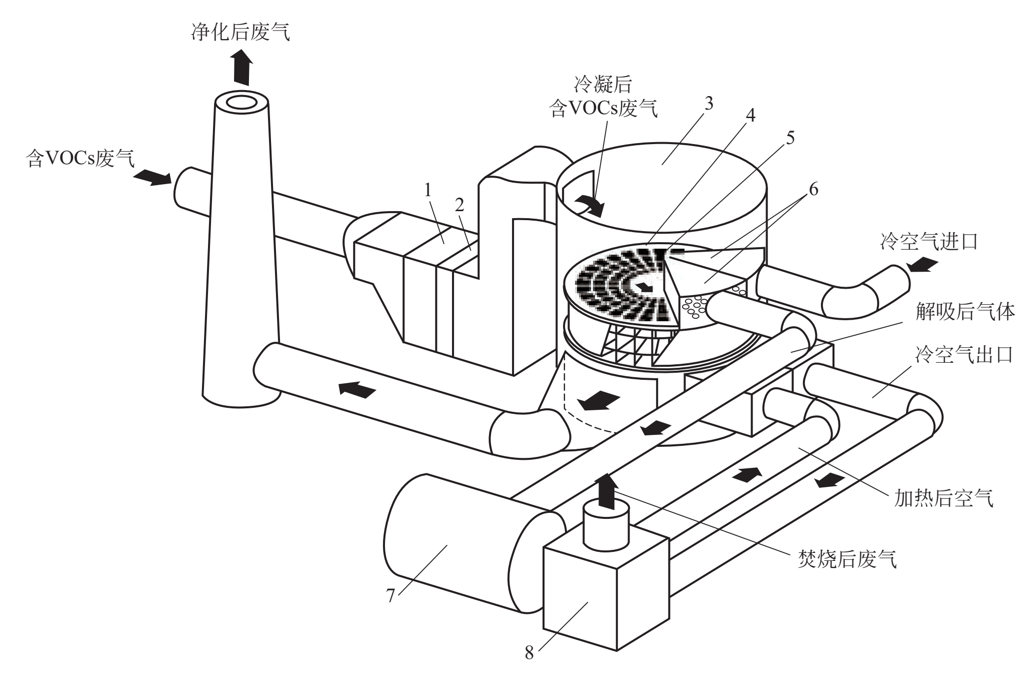


图 3-129 充填颗粒吸附剂的卧式轴向流转轮吸附系统及焚烧系统（Elsenmann 公司）

1—过滤器；2—冷凝器；3—转轮吸附器；4—吸附转轮；5—可装卸颗粒吸附剂的扇形室；

6—再生气密封装置；7—解吸气焚烧炉；8—解吸气热交换器

的方向冷却刚加热再生好的吸附剂，从下部密封装置引出至热交换器，被解吸气燃烧炉出来的热废空气加热，作为再生气去转轮加热再生区解吸被吸附的 VOCs，解吸后的气体经热交换器预热后去解吸气焚烧炉焚烧 VOCs。这种转轮吸附器更换吸附剂比较方便，其缺点是结构比较复杂，气体的压力损失较大，1～5kPa/m（视空速和颗粒形状而定），从经济的角度考虑，其吸附剂层高通常不超过 1m。由于空塔速度取得较低，所以设备也相应比较庞大。

TSA 转轮吸附器不同于传统的多床吸附器，它由一个吸附转轮旋转而循环通过固定不变的吸附、加热再生、冷却三个不同功能的操作区域，达到连续净化气体的目的，而无需一系列

的吸附器和程序控制阀门；由于它大都采用传质快、解吸容易、压力降小的蜂窝状吸附剂，可以使循环的周期大为缩短，使得装置更紧凑、运行更可靠。特别适合于处理化工、半导体、汽车、磁带、合成皮革等工业排放的含有 VOCs 的低压废气，也可以从废气中脱除 NO 和 CO_2，成为控制环境污染的重要手段，因此，对转轮吸附器的需求也在稳定的增长，目前在这个领域采用转轮吸附器的数量已多于传统的多床吸附器，著名的制造商有瑞典的 Munters Zeol 公司、德国的鲁奇（Lurgi）公司、日本的西部技研（SeibuGiken）公司和中国台湾的华懋科技公司。图 3-130 是 TSA 的轴向流转轮吸附流程示意图。蜂窝转轮吸附器比较适合处理 VOCs 浓度在 1000×10^{-6}（体积分数）（或<2g/m^3）或更低的废气，通常通过鼓风机在略高于大气压力下操作，转速视气源不同在 3～10r/h，空塔速度大都控制在 2.5m/s 以下，其压力降为0.2～0.4kPa，VOCs 的脱除率为 95%～98%。加热解吸温度视吸附剂种类不同在 100～275℃。加热用介质可以是空气或蒸汽或本装置的净化气，加热气体流量一般小于进口处理量的 10%，解吸气中 VOCs 的浓度可达原料气浓度的 10～20 倍，因此，通常被用作废气焚烧装置的气体预浓缩系统，以降低焚烧成本。当然，另一种选择是通过冷凝的方法来回收这些 VOCs 组分。吸附转轮大都是由无机材料制成，因此，其本身的不燃性在处理 VOCs 时比使用活性炭要安全得多，但也发生过因转轮表面积累高沸点 VOCs 过多，而引发沸石转轮闷烧的事故，因此，应定期用水冲洗清除沉积在转轮上的高沸点 VOCs 以恢复其吸附性能。有的用水冲洗清除不掉，只能拆下用高温（300～1000℃）炭化及水蒸气活化的方法清除，但往往容易造成吸附剂微孔结构的破坏，导致失去吸附能力而被迫更换转轮。转轮吸附器的重要设计参数是废气中 VOCs 的种类和浓度、允许的压力降、吸附材料的选择、三个功能区面积的比例、吸附层高、废气在吸附材料上的空塔速度、转轮的转速、解吸时间和温度以及浓缩倍数等。为了确保装置能长期稳定的运行，通常都要求废气进入转轮吸附器之前先经过一个过滤器，脱除固体颗粒。如果高沸点的烃类物质较多，必须再增加一个冷凝器，用冷凝的方式脱除或回收这些烃类，以免它们堵塞转论的气流通道和吸附表面，从而可延长转论的使用寿命。如果废气温度过高，还须将废气冷却至环境温度。转轮吸附器的缺点是其床层高度小，传质效率低于固定床吸附器，净化度不及后者，并对动态密封的要求很高，因此，对于必须脱除高毒性的吸附质时，其相对低的脱除率会影响它的应用[178、222～225]。从整个设备结构来看，也不适合在高压下运行。

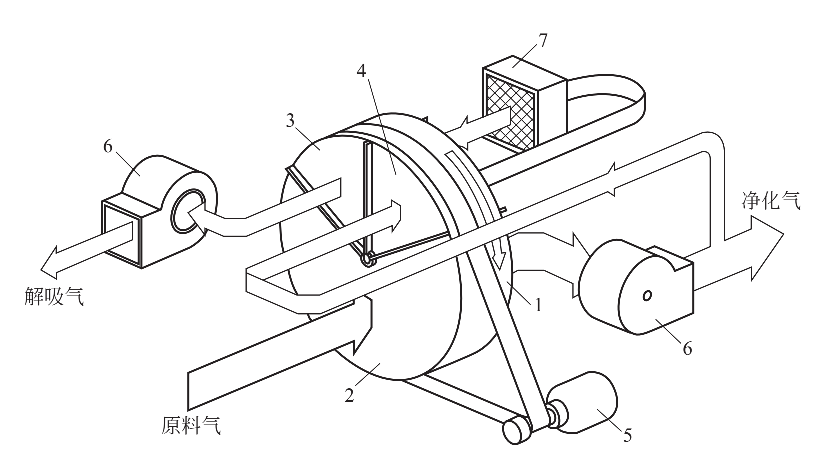


图 3-130　TSA 轴向流转轮吸附流程

1—吸附转轮；2—吸附区；3—加热再生区；4—冷却区；5—驱动电机；6—鼓风机；7—再生加热器

3.9.2　PSA 转轮吸附器

图 3-131 是 PSA 的轴向流转轮吸附器工作原理图[226]，该吸附器包括有吸附转轮 1 和上阀板 2、下阀板 3，形成一个装配整体，组成吸附器。吸附转轮 1 分成 12 个吸附扇形室 4，内含吸附剂，它们之间用隔离板 6 使彼此隔离，以防各室之间串气。上、下阀板相互对应并各分成 4 个区，即 7、11 是上、下阀板的充压区；8、14 是吸附区；9、12 是逆放区；10、13 是冲洗区。每个阀板的 4 个区均有隔离密封条 21 将它们隔开，以防区与区之间串气。当吸附转轮 1 通过驱动机构按箭头方向 5 旋转时，上、下阀板固定不动。作为 PSA 循环的充压步骤的充压气 15 通过上阀板的充压区 7 进入吸附转轮，而下阀板的充压区 11 是封闭的；原料气 16 通过上阀板的吸附区 8 经吸附转轮吸附杂质，产品气（净化气）19 从下阀板的吸附区 14 输出；逆放气 17 通过上阀板的逆放区 9 将逆放气引出，而下阀板的逆放区 12 是封闭的；冲洗气 20 从下阀板的冲洗区 13 进入，经吸附转轮再通过上阀板的冲洗区 10 将含有杂质的冲洗排放气 18 引出。在转轮旋转过程中，每个吸附扇形室都将经历吸附、逆放、冲洗和充压步骤。这四个步骤是分别在不同的吸附扇形室同时进行的，吸附压力 0.2MPa，解吸压力 0～0.01MPa，循环一次的时间是 235～260s，由于循环时间是传统 PSA 的 1/3～1/4，因此，其体积也比传统的小很多。该转轮吸附器是专门为氢燃料电池车设计的，为其提供由水煤气变换经 PSA 制得的无 CO 和 CO_2 的氢源，吸附转轮内的吸附剂是由变换催化剂和 CO_2 吸附剂按一定配比组成，原料气通过吸附转轮时，首先发生 H_2O 和 CO 的变换反应生成 H_2 和 CO_2，然后通过 PSA 脱除 CO_2，二者结合使变换反应始终朝消耗 CO 的方向进行，使得最终提供给燃料电池的氢气中没有对后者有害的 CO［$<10\times10^{-6}$（体积分数）］，这种催化与吸附相结合的技术称为变压反应技术，也是吸附技术新的进展之一[227]。

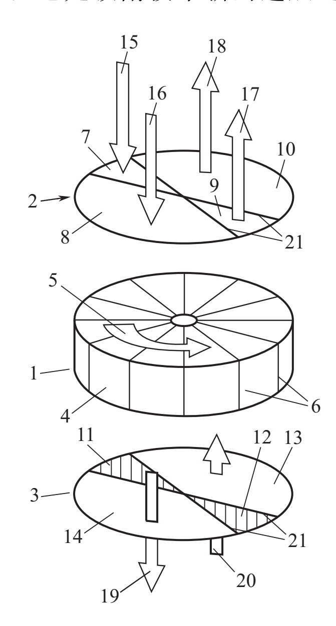


图 3-131　PSA 轴向流转轮吸附器工作原理

1—吸附转轮；2—上阀板；3—下阀板；4—吸附单元（扇形室）；5—旋转方向；6—隔离板；7,11—充压区；8,14—吸附区；9,12—逆放区；10,13—冲洗区；15—充压气；16—原料气；17—逆放气；18—冲洗排放气；19—净化气；20—冲洗气；21—隔离密封条

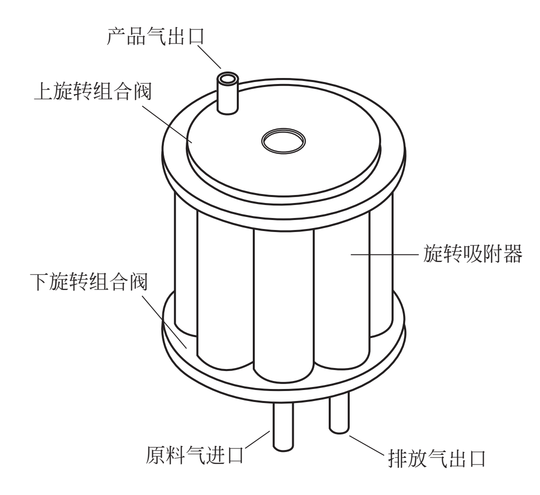


图 3-132　QuestAir PSA 轴向流转轮吸附器核心部件

另一种PSA轴向流转轮吸附器是由加拿大的QuestAir Technologies Inc公司近10年开发的快速循环PSA，它的核心技术是以整体结构型吸附剂替代传统的颗粒吸附剂，以及以旋转组合阀替代传统的程控阀组。由于以大量均一气体通道为特色的三维整体结构吸附剂，具有短的气体扩散路径和接触面积，不仅传质快，而且允许有较大的空塔速度（可达1.6m/s）。由于以低摩擦力、多通道为特色的两个旋转阀不仅能替代传统的程控阀组及相应的一系列管道，而且可大大地提高阀门的切换速度（可达30ms，而传统的阀门切换速度为2～10s）。由这两个核心技术相结合，实现了循环速度达100次/min的快速PSA循环，不仅提高了单位体积吸附剂的产率，也使得吸附器的体积可缩小5～15倍，吸附装置体积大为减小（可缩小50倍）。图3-132是QuestAir PSA的轴向流转轮吸附器简图[228]。

从图中可看出在上、下旋转组合阀之间装配有一系列装填了吸附剂的吸附器，它们可以由6～36个塔器组成，围成一个圆圈，通过驱动机构（图中未显示）环绕着一个中心轴旋转，原料气从核心部件的一端进入，而产品气则从另一端输出。在旋转的过程中完成传统PSA提氢的各工艺步骤。目前这种装置已工业化，用于从蒸汽转化气、炼厂气中提取纯度可达99.999%（体积分数）的纯氢。吸附压力为0.3～3.5MPa，规模在20～1000m^3/h，还可以大至10000m^3/h，由于其结构紧凑，装置建设费用少，已成为传统PSA提氢装置强劲的竞争对手。它的缺点是易受原料气中水滴和其它易污染的液滴损害，以及快速的循环使吸附压力容器、吸附剂承受更大的交变应力。

还有一种是PSA径向流转轮吸附器[229]，其设备结构类似于图3-127的TSA径向流转轮吸附器结构，不过，其底盘部分更复杂，可实现二次均压，能从空气中分离出中等纯度的氧气。它的循环步骤包括吸附、均压、逆放、抽空（冲洗）、充压等步骤，吸附压力不超过1.8×10^5Pa，解吸压力不低于0.02×10^5Pa。

转轮吸附器无论用于TSA还是用于PSA，由于其循环频率远大于固定床吸附器，吸附剂的利用率高，所以装置显得更为紧凑经济，操作可靠，因此，是一种很有发展前途的技术，目前PSA转轮吸附器和变压反应器在国内尚属空白，有待开发。

3.10 反应器/吸附器

反应器/吸附器是指催化剂和吸附剂装填于同一个容器里，在那里同时发生化学反应和吸附。这种行为的性质与两个容器分别进行化学反应和吸附完全不一样，前者是一种新的概念，即吸附增强反应概念（sorption enhanced reaction concept）。它是运用吕·查德里（LeChatelier）原理，又称为平衡移动原理，即当体系达到（化学）平衡时，若改变平衡状态的任一条件（如浓度、温度、压力），平衡就向着能减弱其改变的方向移动。例如，对于一个用于生产氢气的甲烷-蒸汽的转化反应（使用镍催化剂），其可逆反应式如下：

甲烷-蒸汽转化：$CH_4+H_2O \rightleftharpoons 3H_2+CO \quad (\Delta H=206\text{kJ/mol})$

水煤气变换：$CO+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO_2 \quad (\Delta H=-41\text{kJ/mol})$

$$CH_4+2H_2O \rightleftharpoons 4H_2+CO_2 \tag{3-36}$$

当反应物和生成物的浓度处于不再随时间而变的状态，此时系统即达到化学平衡。如果在系统里加入一种选择吸附CO_2的吸附剂，那么，在反应的同时，生成物之一的CO_2就会立即被吸附脱除，如图3-133所示[230]，其结果是破坏了现有的平衡，按照平衡移动原理，反应将向有利于生成氢的方向进行，并使反应接近于完全。其好处是改善操作条件、提高转化率、提

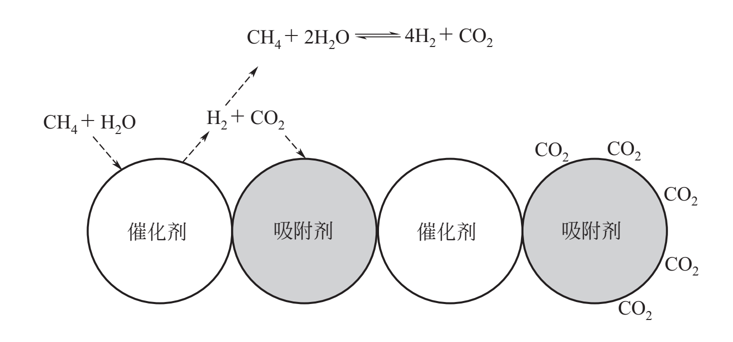


图 3-133　吸附增强反应模型

高产品纯度和简化工艺流程，达到节能和降低生产成本的效果，因此，通过在反应区同时选择吸附的方法增强了化学反应的效率。这个概念最早是在 1931 年提出，随着节能和改善环境的呼声日益高涨，特别在最近的 20 年里，这一概念受到很多科学家和工程师的关注，提出了许多方案和进行了一系列探索试验和理论研究，例如，在 Pt/Al_2O_3 催化剂＋$CaNi_5$ 合金吸氢剂体系中进行环己烷脱氢生成苯[231,232]；在变换催化剂＋NaX 分子筛体系中利用逆向水煤气变换反应，通过 NaX 分子筛脱除生成物水获得纯 CO（＋99％）产品[233]；在特定的催化剂＋吸附剂体系中，丙烯复分解成乙烯和 2-丁烯[234]。

在反应器/吸附器中，吸附剂一旦饱和就会影响增强反应的进行，因此，在吸附增强反应概念应用到具体操作时，对吸附剂必须采用变压或变温方式再生，用变压再生的称为变压反应器（pressure swing reactors），而用变温再生的称为变温反应器（thermal swing reactors），通常使用两个固定床反应器/吸附器循环操作，也有采用转轮式的反应器/吸附器，如图 3-132 所介绍。在这个领域中比较著名的是 APCI 公司先后开发适用于给燃料电池供氢的两个生产氢气工艺，首先开发的是用变压再生的称为吸附增强反应工艺（sorption enhanced reaction process，SERP）[184]，用于甲烷-蒸汽转化生成目的产品 H_2，其反应式如式(3-36) 所示，此反应是吸热并且受反应热力学非常强烈的控制，一种可逆化学吸附剂（K_2CO_3-水滑石）耐高温和耐水，用于从反应温度为 400～550℃的反应区选择吸附脱除 CO_2，吸附了 CO_2 的吸附剂通过 PSA 循环获得再生。转化催化剂（载在氧化铝上的金属镍）与 CO_2 吸附剂混合充填于变压反应器中。SERP 工艺步骤为：①反应-吸附步骤：甲烷和蒸汽的混合原料气在反应温度为 450～550℃和压力为 70～350kPa 下通过变压反应器，同时一股含有 H_2（90％，体积分数）和 CH_4 及微量 CO_x 的产品气在反应压力下排出，此步骤一直持续到产品气中 H_2 的纯度下降到预定的水平为止，原料气随即转向第二个相同的变压反应器；②逆向降压步骤：此时反应压力降低至接近大气压力，排放气可作为原料气再循环到另一个变压反应器或用作燃料；③抽空冲洗步骤：此时变压反应器逆向抽空和同时用含 5％～10％（体积分数）H_2 的蒸汽逆向冲洗床层去解吸 CO_2，解吸压力在 20～110kPa，解吸气中含有 H_2、CH_4、CO_2 和 H_2O，经冷凝除水后再用作燃料；④逆向加压步骤：此时用蒸汽/氢混合气将变压反应器充压至反应压力，此时，反应器再生完成，准备进行下一次循环。

表 3-33 列出了 SERP 在一个中试规模的装置中连续试验的循环稳态性能，采用了蒸汽/甲烷比为 6∶1 的反应原料混合气，压力为 0.18MPa 绝压和反应温度为 490℃。在反应-吸附步骤期间，该工艺直接生产出约含 94.4％（体积分数）H_2 和 5.6％（体积分数）CH_4 的混合气（干基），产品气中 CO_x 的含量小于 70×10^{-6}（体积分数），CH_4 转化为 H_2 的转化率约

73.0%。表 3-33 显示了在同样工况下，SERP 与没有吸附剂的常规甲烷-蒸汽转化反应器相比，从生成物的平衡组分，H_2 的转化率和产品 H_2 的纯度三个方面，SERP 都比传统工艺更先进，除了这些优点外。更重要的是与传统工艺的反应温度（800～1000℃）相比，SERP 能在相当低的反应温度下进行，同时减少了传统工艺中的过剩蒸汽，实现节能和降低生产成本。

表 3-33　甲烷-蒸汽转化生产 H_2 的 SERP 性能

生成物组成	浓度(体积分数)(干基)				转化率/%
	H_2	CH_4	CO_2	CO	
SERP	94.4%	5.6%	40×10^{-6}	30×10^{-6}	73.0
传统工艺	67.2%	15.7%	15.9%	1.2%	52.6

第二个工艺是用变温再生的称为变温吸附增强反应工艺（thermal swing sorption enhanced reaction，TSSER）[235]，以水煤气变换制氢为例，CO 和 H_2O 在催化剂作用下于300～400℃的反应温度进行变换反应生成 H_2 和 CO_2，H_2 中 CO 浓度小于 10×10^{-6}（体积分数），CO_2 同时在反应区被吸附剂吸附。一旦吸附剂被 CO_2 饱和，就在原料气压力下用 500～550℃的过热蒸汽对床层进行逆向冲洗再生，解吸出来的气体经冷凝除水后，实际上就是具有原料气压力的 CO_2。相比于 SERP 能减少冲洗气量和提供高压的副产品气 CO_2，具有更好的节能效果。TSSER 工艺同样适用于天然气-蒸汽转化直接生产燃料电池级的氢气。

化学反应与吸附相结合的概念切实可行并且又符合节能环保的理念，是吸附技术新的进展之一。它的开发必然能开创新的有前途的应用领域，同时，也会带动一些相关技术的研究和发展，例如吸附剂就是这个概念的关键技术[70,71,236,237]、还有催化剂与吸附剂的充填方法、特殊的蜂窝状吸附剂、转轮吸附器等。可以相信，这个概念会在不久的将来得到更多的工业应用。

参　考　文　献

[1] 吉林大学物质结构催化研究室. 催化作用基础（Ⅰ）. 石油化工，1974，3（5）：475～488.

[2] 岑沛霖. 变压吸附的理论及应用. 特种气体，1986，（3）：1～8.

[3] 西南化工研究设计院变压吸附分离工程研究所. 吸附剂数据手册，1995.

[4] Mersmann A，Börger G-G，Scholl S. Abtrennung und Rückgewinnung Von gasförmigen Stoffen durch Adsorption. Chem.-Ing.-Tech. 1991，63（9）：892～903.

[5] Barry H M. Tour of Adsorption Fundamentals. Chemical Engineering，1960，8（2）：111.

[6] Ray M S. The Separation and Purification of Gases Using Solid Adsorbents. Separation Science and Technology，1983，18（2）：95～120.

[7] Mersmann A，Münstermann U und Schadl J. Trennen von Gasgemischen durch Adsorption. Chem. -Ing. -Tech. 1983，55（6）：446～458.

[8] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组编著. 沸石分子筛. 北京：科学出版社，1978：98.

[9] 柳井弘. 吸着剤の性能評価と選定基準（5）. 化学装置，1987，（4）：112～119.

[10] 吴平东. 吸附. 见：陈冠荣主编. 化工百科全书. 第 17 卷. 北京：化学工业出版社，1993：72.

[11] 北川浩，铃木谦一郎. 吸附的基础与设计. 唐政理译. 北京：化学工业出版社，1983：51～56.

[12] 同 [11]. 1983：111.

[13] 国部 进. 实用的吸着装置の设计. 化学工場. 1973，17（12）：44～54.

[14] R. T. 杨著. 吸附法气体分离. 王树森，曾美云，胡竞民译. 北京：化学工业出版社，1991：104～161.

[15] Strunk J，Richter E，Knoblauch K，Jüntgen H. Druckwechseladsorption zur Trennung von Gasgemischen. Verfahrenstechnik，1982，16（3）：152～159.

[16] 傅国旗，周理，周亚平，王瑜. 天然气吸附存储的研究进展. 化工进展. 1999，(5)：29.

[17] Sircar S，Golden T C，Rao M B. Activated Carbon for Gas Separation and Storge. Carbon，1996，34 (1)：1～12.

[18] 泉顺. ゼォライト系吸着剤の压力スイング法 (PSA) への利用. ケシカル・ンジニヤリング，1996，(7)：53～59.

[19] Schröter H J. Carbon Molecular Sieves for Gas Separation Processes. Gas Separation & Purification. 1993，7 (4)：247～251.

[20] Carrubba R V，Urbanic J E，Wagner N J，Zanitsch R H. Perspectives of Activated Cabon-Past，Present and Future. AIChE Symposium Series. 1984，80 (233)：76～83.

[21] Carlos A，Grande，Simone Cavenati，Francisco A. Carbon Molecular Sieves for Hydrocarbon Separation by Adsorption. Ind Eng Chem Res. 2005，44 (18)：7218～7227.

[22] 李德伏，王金渠. C_2H_4、CO_2 在分子筛上的吸附与分离. 石油炼制与化工，1999，30 (7)：18～21.

[23] 石崎信男. 繊维状活性炭とその利用. ケミカル・ュンジニャリング. 1984，29 (7)：24～33.

[24] Henning K D，Schäfer S. Impregnated Activated Carbon for Environmental Protection. Gas Separation & Purification，1993，7 (4)：235～240.

[25] Knaebel K S. The basics of adsorber design. Chemical Engineering，1999，(4)：94.

[26] Rees L V C. Adsorbent Materials：Their Structure，Properties and Characterisation. Separation of Gases. Special Publication NO. 80. The Proceeding of the Fifth BOC Priestley Conference (5th：1989：Birmingham) England：The Royal Society of Chemistry，1990：245～255.

[27] Jasra R V，Choudary N V，Bhat S G T. Separation of Gases by Pressure Swing Adsorption. Separation Science and Technology，1991，26 (7)：885～930.

[28] 徐光宪. 物质结构. 北京：高等教育出版社. 1959：156.

[29] 同 [8]. 1978：371.

[30] 周公度. 结构化学基础. 北京：北京大学出版社，1989：183～190.

[31] Carr S L，Vaughn R H. Taking Stock of Activated Carbon's Many Talents. Chemical Engineering，2003， (4)：76～80.

[32] Ruthven D M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York：John Wiley & Sons，Inc. 1984：4.

[33] 李志行. 王炎之. 国产吸附剂吸附性能考察. 特种气体，1983，(2)：53～60.

[34] 同 [14]. 1991：4.

[35] 章炎生. 吸附剂的再生. 深冷技术，1981，(4)：24～27.

[36] Brauer H. Die Adsorptionstechnik-ein Gebiet mit Zukunft. Chem.-Ing.-Tech，1985，57 (8)：650～663.

[37] Kohl A L，Riesenfeld F C. Gas Purification. Third Edition. Houston：Gulf Publishing Campany Book Division. 1979：633～636.

[38] 曾凡华，李克兵，殷文华. 干法脱萘技术及脱萘剂. 煤化工，2004，(4)：49～52.

[39] 童志权主编. 工业废气净化与利用. 北京：化学工业出版社，2001：436～437.

[40] 王海波，周才梅，修国华，金革. 活性碳纤维在吸附领域的应用. 沈阳化工，1996，(1)：27～29.

[41] 李守信，王跃利，金平等. 吸附法回收氯乙烯工艺改进的研究. 聚氯乙烯，2003，(5)：57～58.

[42] Ruddy E N，Carroll L A. Select the Best VOC Control Strategy. Chemical Engineering Progress. 1993，(7)：28～35.

[43] 同 [39]. 2001：353～354.

[44] 马民涛. 其他气态污染物的控制. 见：刘天齐主编. 三废处理工程技术手册. 废气卷. 北京：化学工业出版社，1999：320～321.

[45] Kiovsky J R.，Koradia P B，Hook D S. Molecular Sieves for SO_2 Removal. CEP，1976，(8)：98～101.

[46] Kamino Y，Onitsuka S，Yasuda K. A Study on Desulphurization of Flue Gases by the Active Carbon Process Using Steam Desorption (part 1). Bulletin of The Japan Petroleum Institute，1972，14 (1)：1～6.

[47] 同 [38]. 1979：365～371.

[48] 王海凡. 二氧化硫的脱除. 见：朱世勇主编. 环境与工业气体净化技术. 北京：化学工业出版社，2001：411～414.

[49] Karlsson H T，Rosenberg H S. Flue Gas Denitrification. Selective Catalytic Oxidation of NO to NO_2. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984，(23)：808.

[50] 苏为民，陈锐波. 氮氧化合物. 见：黄建彬主编. 工业气体手册. 北京：化学工业出版社. 2002：129.

[51] Gray P G A . Fundamental Study on The Removal of Air Pollutants (Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Carbon Dioxide) by Adsorption on Activated Carbon. Gas Separation and Purification, 1993, 7 (4): 213～224.

[52] 刘锋. 变温吸附法脱除硝酸尾气中 NO_x. 2000 年度 PSA 所科技论文汇编. 四川天一科技股份有限公司变压吸附分离工程研究所，2000：28～37.

[53] 刘锋. 炭质脱硝吸附剂再生方法的研究. 2002 年度 PSA 所科技论文汇编. 四川天一科技股份有限公司变压吸附分离工程研究所，2002：218～230.

[54] Nolan J T, Mckeehan T W, Danner R P. Equilibrium Adsorption of Oxygen , Nitrogen, Carbon Monoxide, and Their Binary Mixtures on Molecular Sieve Type 10X . J. of Chemical and Engineering Data, 1981, 26 (2): 112～115.

[55] 同 [8]. 1978：100.

[56] Cook G A. Argon Helinm and the Rare Gases. New York: Interscience Publishers. 1961: 223.

[57] Малков М. П. 深冷法分离重氢. 郑宏译. 北京：中国工业出版社，1964：145.

[58] 化学工业部西南化工设计研究院. 天然气提氦试验装置技术总结报告，1965.

[59] 李善宝，江代彬. 发射场氦气现场提纯技术. 深冷技术，2004，(2)：36～37.

[60] 冯庆祥. 用低温变温吸附法制取高纯氢. 制冷学报，1981，(2)：11～19.

[61] 同 [8]. 1978：235～236.

[62] 张洪雁. 超高纯、超净气体输配管道的配管技术. 中国气体，2001，(2)：53.

[63] Leyarovski E I, Georgiev J K, Zahariev A L. Application of Low Temperature Desorption in Systems for Adsorptive Purification of Cryogenic Gases. Cryogenics, 1986, 26 (1): 29～32.

[64] Skarstrom C M (Esso Research and Engineering Company). Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorptions. US2944627, 1960 (filed in 1958).

[65] Guerin de Montgareuil P and Domine D (Société L' Air Liquide, Paris). Process for Separation a Binary Gaseous Mixture by Adsorption. US3155468. 1964. See also French Patent 1223261 (1957).

[66] Domine D & Hayl. Process for Separating Mixtures of Gases by Isothermal Adsorption: Possibilities and Applications. London: Molecular Sieves. Soc. Chem. Ind. 1968: 204～216.

[67] 袁伟. 变压吸附简介. 石油化工，1974，2 (4)：359～368.

[68] 川井利长，铃木谦一郎. 吸着装置のパッケージ化の现状. 化学装置，1995，(3)：67.

[69] Cassidy R T , Holmes E S. Twenty-Five Years of Progress in "Adiabatic" Adsorption Processes. AIChE Symposium Series, 1984, 80 (233): 68～75.

[70] 黄煜煜，李振山，蔡宁生. 高温 CO_2 吸附/吸收剂的研究进展. 热动力工程，2005，20 (6)：557～561.

[71] Steven P R, Armin D E, James A R. New Pressure Swing Adsorption cycles of Carbon Dioxide Sequestration . Adsorption . 2005, (11): 531～536.

[72] Berlin N H (Esso Research and Engineering Company). Method for Providing an Oxygen-Enriched Environment. US Patent3280536, 1966.

[73] Wagner J L (Union Carbide Co). Selective Adsorption Process. US Patent3430418, 1969.

[74] Knoblauch K, Richter E. Umweltschutz und Wertstoffgewinnung mit Kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemiie Vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1986, 39 (6): 277.

[75] Batta L B. (Union Carbide Co.) Selective Adsorption Process. US Patent3564816, 1971.

[76] Voss C. Applications of Pressure Swing Adsorption Technology. Adsorption, 2005, (11): 527～529.

[77] Fuderer A and Rudelstorfer E (Union Carbide Co). Selective Adsorption Process. US Patent 3986849, 1976.

[78] Scharpf E W et al. (Air Products and Chemicals Inc). Adsorption Process to Recover Hydrogen from Low Pressure Feeds. US Patent5294247, 1994.

[79] 川井利长. PSA 技术の最近の進步. ケミカル・ユンジニャリング，1984，29 (7)：55～59.

[80] 丰洋. 国内首套催化裂化干气回收乙烯装置建成. 炼油技术与工程，2005，35 (10)：62.

[81] 张剑锋，刘丽，石江等. 干气回收 C_2 及 C_2 以上烃类组分的方法. 中国，公开号 CN1800308A. 2006-07-12.

[82] Sircar S. Separation of Methane and Carbon Dioxide Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption. Separation Science and Technology, 1988, 23 (6&7): 519～529.

[83] Sircar S and Zondlo J W (Air Products and Chemicals Inc.). Hydrogen Purification by Selective Adsorption. US Patent

4077779，1978.

［84］ Sircar S and Kratz W C. Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Dioxide from Steam Reformer Off-Gas by Pressure Swing Adsorption. Separation Science and Technology，1988，23（14&15）：2397～2415.

［85］ Sircar S（Air Products and Chemicals Inc）. Separation of Multicomponent Gas Mixtures. US Patent 4171206，1979.

［86］ 李振嵋. 变压吸附制氢装置投产取得明显经济效果. 特种气体，1983，（1）：58～59，47.

［87］ 黄瑞熙，甘永昌. PSA工艺从甲酸钠合成尾气中回收氢装置的运行情况简介. 见：变压吸附、特种气体技术研讨会论文集. 成都：1989. 化学工业部西南化工研究院. 1988：121～123.

［88］ 西南化工研究院四室物化一组. 变压吸附法分离合成氨弛放气试验研究报告. 天然气化工，1977，（1）：24～60.

［89］ 龚肇元. 变压吸附技术从合成氨弛放气中回收氢. 见：变压吸附、特种气体技术研讨会论文集. 成都：1988. 化学工业部西南化工研究院. 1989：124～130.

［90］ 王宝林. 多床变压吸附制氢工艺. 见：变压吸附、特种气体技术研讨会论文集. 成都：1988. 化学工业部西南化工研究院. 1989：38～47.

［91］ 龚肇元，王宝林. 无预处理的氨厂弛放气PSA提氢试验. 特种气体，1985，（3）：9～16.

［92］ 西田清二. Effective Utilization of Coke Oven Gas and Recovery Technology for High-Purity Hydrogen. Chemical Economy & Engineering Review. 1982，14（6）：13～21.

［93］ Habil，Riquarts，Leitgeb. Gastrennung mit Druckwechseladsorptionsanlagen. Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft，1985，（57）：26～35.

［94］ 李克兵，刘锋，张礼树，刘丽（四川天一科技股份有限公司）. 从焦炉煤气中提纯氢气的方法. ZL专利号00132036. X.，2004，6. 2.

［95］ 张建伟. 变压吸附制取纯氢装置的运行及其综合评价. 低温与特气，2001，19（4）：25～28.

［96］ 强志炯，沈涛，沈卫明，蔡体杰. 一种以煤为原料造气的氢气产品生产工艺概述. 低温与特气，2003，21（6）：8～11.

［97］ 李春华，陈方震，张永春. 对PSA吸附床气流脉冲过程的分析. 见：机械工业气体分离设备科技信息网变压吸附分网第三次全网大会暨学术交流会论文集. 气体分离设备科技信息网变压吸附分网秘书处. 2000：1～4.

［98］ Malek A，Farooq S. Hydrogen Purification from Refinery Fuel Gas by Pressure Swing Adsorption. AIChE Journal，1998，44（9）：1985～1992.

［99］ 陶鹏万. 变压吸附法从含轻烃的富氢混合气中提氢. 工厂动力，2002，（3）：21～26.

［100］ Waldron W E，Sircar S. Parametric Study of Pressure Swing Adsorpyion Process. Adsorption，2000，（6）：179～188..

［101］ 朱大方. 多组分体系变压吸附工艺的数学处理初探. 天然气化工，1980，（4）：35～44.

［102］ 朱大方. 采用平衡模型对变换气提氢PSA工艺的模拟. 天然气化工，1998，23（1）：36～39.

［103］ Анастасиади С А，Семенова Т А，Самарин ЮБ. Новыне Схемы Производства Аммиака С Применением Процесса Адсорбции При Переменном Давлении. Обзорная Информация Серия. Азотная Промышленностъ. Москва，1988.

［104］ Sircar S. Production of Hydrogen and Ammonia Synthesis Gas by Pressure Swing Adsorption. Separation Science and Technology，1990，25（11 & 12）：1087～1099.

［105］ Sircar S. Recent Trends in Pressure Swing Adsorption：Production of Multiple Products from a Multicomponent Feed Gas. Gas Separation & Purification，1993，7（2）：69～73.

［106］ Emma Chynoweth. Ammonia Process Turns Economies of Scale. Processing，1989，（4）：17～19.

［107］ 龚肇元，王宝林，古共伟（化学工业部西南化工研究院）. 从氨厂变换气中脱除二氧化碳的变压吸附工艺. ZL91107278. 0. 1995，7. 8.

［108］ 葛慧玲. 变压吸附脱碳系统扩改总结. 小氮肥，2004，（3）：4～5.

［109］ 唐莉，陈健，张礼树，魏光全（四川天一科技股份有限公司）变压吸附气体分离方法和装置. ZL00113066. 8. 2004，10. 13.

［110］ 陈龙，刘雷华，陈秉辉，谢燕. 变压吸附脱碳应用的总结. 见：变压吸附脱碳技术交流会论文集. 绍兴：2002. 四川天一科技股份有限公司. 2002：22～24.

［111］ 张杰. 变压吸附脱碳双高工艺的工业应用. 低温与特气，2004，22（6）：29～33.

［112］ 张杰，穆朝友，曾斌，石江等. 变压吸附脱碳双高工艺的应用. 小氮肥，2004，32（11）：15～18.

［113］ 冯威力. 氮肥行业确定八大节电技术. 中国化工报，2006，11. 28.

［114］ 杨涌源. 分子筛前端净化中的 PSA 和 TSA 工艺. 深冷技术，2001，(3)：1～5.

［115］ 祝建国. 72000m^3/h 制氧机组技术探讨. 深冷技术，1998，(3)：8～11.

［116］ 拉维·吉恩. 空气分离前的预净化：ZL 91102408. 5. 1996，03. 16.

［117］ 莱维特 F W.　PSA 预纯化器：公开号 CN. 1195571A. 1998，10. 14.

［118］ 冯元良，林书生. 分子筛变压吸附制富氧试验小结. 深冷技术，1978，(5)：22～29.

［119］ Ruthven D M，Farooq S，KnaebelK S. Pressure Swing Adsorption. New York：VCH Publishers，Lnc，1994：227.

［120］ 唐伟，刘世合，张佳平，谢有畅. 变压吸附空分制氧技术进展. 见：变压吸附设备技术交流会论文集. 河北承德：2004. 中国通用机械气体分离设备行业协会. 2004：9～13.

［121］ 宋伟杰，张永春，张健. 变压吸附空分富氧吸附剂进展. 低温与特气，2001，19 (1)：1～4，9.

［122］ 蔺华林，马静红. 空分富氧沸石分子筛吸附剂的研究. 山西化工，2004，24 (1)：7～10.

［123］ 北京北大先锋科技有限公司. ZO-1000 型 VPSA 制氧设备试车报告//变压吸附设备技术交流会论文集. 张家界. 2002. 中国通用机械气体分离设备行业协会编，2002：34～37.

［124］ 朱大方，龚肇元. 变压吸附空分工艺的进展. 天然气化工，1993，18 (3)：43～48.

［125］ Kumar R. Vacuum Swing Adsorption Process for Oxygen Production-a Historical Perspective. Separation Science and Technology，1996，31 (7)：877～893.

［126］ 王榆基，田广兴，刘铁柱，王丽霞，马发佑. 真空变压吸附制氧装置工艺流程与安装调试. 深冷技术，2002，(5)：21～24.

［127］ 王俊平. 延长变压吸附制氧机运行周期. 深冷技术，2004，(3)：44～46.

［128］ 余留芳，颜小建. 环境温度对 PSA 制氧影响的初步探讨. 见：机械工业气体分离设备科技信息网变压吸附分网第二次全网大会暨学术交流会论文集. 杭州. 气体分离设备科技信息网变压吸附分网秘书处，1999：26～29.

［129］ 许继鲁. 变压吸附制氧机冬季产量下降的分析与对策. 深冷技术，1997，(6)：33～34.

［130］ 杨玉平，郭阳初，王岩，颜小健. 低温环境下变压吸附制氧设备的设计与运行. 深冷技术，2000，(2)：26～29.

［131］ 陈逸樵. PSA 制氧用空压机的选型与设计. 变压吸附网讯. 机械工业气体分离设备科技信息网变压吸附分网，2001，(3、4)：14～15.

［132］ 陈逸樵. 变压吸附微型制氧机在我国的开发和展望//机械工业气体分离设备科技信息网中国制冷学会第二专业委员会（深冷）第十一次全网大会暨学术交流会论文集. 承德，1998. ＜深冷技术＞编辑部，1998：195～199.

［133］ Knoblauch K. Pressure-Swing Adsorption：Geared for Small-Volume Users. Chemical Engineering，1978，(6)：87～89.

［134］ Schulte-Schulze-Berndt A，Krabiell K. Nitrogen Generation by Pressure Swing Adsorption Based on Carbon Molecular Sieves. Gas Separation & Purification，1993，7 (4)：253～257.

［135］ 朱银在. 氮气纯化工艺技术应用进展. 低温与特气，2006，24 (1)：9～14..

［136］ 春名一生，三宅正训，笹野広昭. 地球温暖化対策に向けて－PSA 法ガス分離技術の進展一. 住友化学，2005，(2)：59～66.

［137］ Hayashi S，Kawai M，Kaneko T. Dynamics of High Purity Oxygen PSA. Gas. Sep. Purif，1996，10 (1)：19～23.

［138］ 蔚龙，李化治. 两种 PSA 制纯氧工艺过程的探讨. 低温与特气，2004，22 (4)：14～16.

［139］ 朱学军，郭彤，蓝德田（中国人民解放军军事医学科学院卫生装备研究所)，一种从空气中变 压吸附制取高浓度氧气的方法. CN1221642A，1999，7. 7.

［140］ 韩建多，刘淑坤，郭永良. 天然气分离工艺及其选择建议. 天然气化工，1996，21 (2)：47～50.

［141］ Benkmann C (Linde AG) Verfahren zur Zerlegung von Gasen durch Adsorption. DT2624346 A1，1977，12. 15.

［142］ 王宝林，龚肇元（化学工业部西南化工研究院). 从气态烃中脱除乙烷和乙烷以上烃类的方法. ZL91107279. 9. 1996，11. 23.

［143］ 郜豫川，龚肇元，刘文军，周耀毅（四川天一科技股份有限公司). 真空变压吸附法从气态烃中脱除乙烷和乙烷以上烃类. ZL00113067. 6. 2004，8. 11.

［144］ McGill J C (McGill Incorporated). Recovery of Hydrocabon Components from a Hydrocabon-Carrier Gas Mixture. USP4305734. 1981，12. 15.

［145］ Richter E，Körbächer W，Knoblauch K，Giessler K (Bergwerksverband GmbH). Verfahren zur Erzeugung eines Methanreichen Gasgemisches ，Insbesondere aus Grubengas. DE3306371 A1. 1984，8. 30.

［146］ Knoblauch K. Gastrennung mit Kohlenstoff-Molekularsieben，Sprechsaal，1986，119（6）：488～492.

［147］ 龚肇元，王宝林，陶鹏万，古共伟（化学工业部西南化工研究院）. 变压吸附法富集煤矿瓦斯气中甲烷. 中国专利 85 1 03557. 4. 1988，2. 18.

［148］ 龚肇元. 变压吸附技术从矿井瓦斯气中浓缩甲烷. 见：变压吸附、特种气体技术研讨会论文集. 成都：1988. 化学工业部西南化工研究院，1989：157～164.

［149］ 陶鹏万，王晓东. 用于甲醇生产的煤矿瓦斯气的除氧工艺. 天然气化工，2002，27（3）：25～27.

［150］ 黄建彬，郜豫川，雍特先，李思惠等（化学工业部西南化工研究院）. 变压吸附从混合气中提取二氧化碳. ZL88 1 05938. 2. 1993，7. 10.

［151］ 川井利长，铃木谦一郎. 吸着（PSA）によゐ廃ガスからのCO_2回収. 化学装置，1989，（8）：54～59.

［152］ 黄建彬. 变压吸附法提取二氧化碳混合气中二氧化碳. 见：变压吸附、特种气体技术研讨会论文集. 成都：1988. 化学工业部西南化工研究院，1989：20～27.

［153］ 杜元龙，苏俊华. 二氧化碳综合利用的可行性. 吉林工学院学报，1998，19（3）：1～11.

［154］ 曾宪忠，陈昌和，高保成. 烟气脱碳技术进展. 化工环保，2000，20（6）：12～17.

［155］ Riquarts H P ，Höllriegelskreuth P L. Gastrennung mit Druckwechsladsorptionsanlagen. Berichte aus Technik und Wissenschaft，1985，（57）：26～35.

［156］ 郜豫川，陈健. 变压吸附技术在我国的应用现状及发展方向. 低温与特气，1993，（3）：1～9.

［157］ 王宝林，陈健，张礼树，石江，蔺荣立，计成斐（化学工业部西南化工研究院）. 从含一氧化碳混合气中提纯一氧化碳的变压吸附法（二段法）. ZL97 1 07738. X. 2001，10. 31.

［158］ 张兆明. 提高变压吸附回收率的几点体会. 小氮肥，2005，（9）：19～20.

［159］ Pearce G K. The Industrial Practice of Adsorption. Separation of Gases. Special Publication No. 80. The Proceeding of the Fifth BOC Priestley Conference（5th：1989：Birmingham）England：The Royal Society of Chemistry，1990：133～149.

［160］ 青方卓，中根義信，木田真，皆川英二，槽谷文彦，上谷内洋一. PSA 法によゐ高纯度一酸化碳素の分離回収プロセスの開発. R. D 神户製鋼技保报，1989，39（3）：45～48.

［161］ 青方卓，槽谷文彦. PSA 法によゐ高纯度一酸化碳素の分離回収装置. 化学工学，1990，54（11）：52～55.

［162］ 谢有畅，刘军，卜乃芳，杨戈，唐有祺（北京大学）. 高效吸附剂及其制备方法和应用. CN 86 1 02838 A）1987. 9. 2.

［163］ 郭文珪，李铭芝（中国科学院大连化学物理研究所）. 一种高效一氧化碳吸附剂. CN 1113828A，1995，12. 27.

［164］ 汪贤来，周建良. CO 在负载 CuCl 的 Cu（Ⅰ）Y 型沸石分子筛吸附剂上的吸附分离. 石油化工，1994，23（8）：502～507.

［165］ 刘晓勤，马正飞，姚虎卿. 变压吸附法回收高炉气中 CO 的研究. 化学工程，2003，31（6）：54～57，73.

［166］ 郜豫川，朱爱民，李穗凡，马文君（化学工业部西南化工研究院）. 从含一氧化碳混合气中提纯一氧化碳的变压吸附法（一段法）. ZL97 1 07737. 1. 2001，10. 31.

［167］ 谢有畅，张佳平，童显忠，潘晓民，傅晋平等. 一氧化碳高效吸附剂 CuCl/分子筛. 高等学校化学学报，1997，18（7）：1159～1165.

［168］ 唐伟，耿云峰，张佳平，谢有畅. 采用 PU-1 的变压吸附分离一氧化碳新技术及其应用. 气体分离，2004，（4）：26～28.

［169］ 张文效，石伟，耿云峰. PU-1 吸附剂开发及过程应用. 煤化工，2004，（4）：40～41，46.

［170］ 郜豫川，赵俊田. 变压吸附气体分离技术的新应用. 化工进展. 2005，24（1）：76～78.

［171］ 李立清，曾光明，唐新村等. 变压吸附技术净化分离有机蒸气的研究进展. 现代化工，2004，24（3）：20～23，27.

［172］ Reiko Wakasugi，Akio Kodama，Motonobu Goto，Tsutomu Hirose. Dual Reflux PSA Process Applied to VOC Recovery as Liquid Ccondensate. Adsorption，2005，（11）：561～566.

［173］ Knoblauch K，Harder K B. Druckwechselanlagen zem Trennen und Reinigen Technischer Gase. Maschinenmarkt ，Würzburg，1983，80（35）：754～757.

［174］ 时景丽，王仲颖，胡润青，宋彦勤. 我国垃圾填埋场填埋气体排放和回收利用现状分析. 中国能源，2002，（8）：26～28.

［175］ 石磊，赵由才，牛冬杰. 垃圾填埋气的净化技术进展. 天然气化工，2004，29（2）：58～62.

[176] 李克兵，殷文华，刘丽等. 从垃圾填埋气中净化回收甲烷的方法：中国，CN1279006C. 2006-10-11.
[177] Kumar R，Van Sloun J K. Purification by Adsorptive Separation. Chemical Engineering Progress，1989， (1)：34～40.
[178] Pilarczyk E，Schröter H J. New PSA-Processes with Carbon Molecular Sieves for Recovery of Carbon Dioxide and Methane. //Vansant E F，Dewolfs R. Gas Separation Technology. Edited by E. F. Vansant and R. Dewolfs. Amsterdam：Elsevier Science Publishers B. V.，1989. 271～279.
[179] 同 [14]. 1991：268～270.
[180] 同 [32]. 1984：375～378.
[181] 同 [8]. 1978：225～231.
[182] Sweed N H. Parametric pumping and cycling zone adsorption-a critical analysis. AIChE Symposium Series，1984，80 (233)：44～53.
[183] Andreas B G，Matthias S，Gerhart E. Compact Pressure Swing Adsorpyion Processes-Impact and Potential of New Type Adsorbent-Polymer Monoliths. Adsorption，2005，(11)：515～520.
[184] Sircar S. Applications of Gas Separation by Adsorption for the Future. Adsorption Science & Technology，2001，19 (5)：347～366.
[185] Timmlns R S，Mir L，Ryan J M. Large-scale Chromatography：New Separation Tool. Chemical Engineering，1969，19 (5)：171.
[186] Kobelt G. Process for the large-scale extraction of pure gases. GB1181310，1970，11. 11.
[187] 桂光燕. 气相色谱法在稀有气体分析中的应用. 国外稀有气体，1978，(3)：69～72.
[188] 章炎生. 大型色谱法制备高纯度氪和氙通过鉴定. 深冷技术，1982，(5)：42.
[189] Kuzmycz G. Helium Usage in Large，High Temperature-Gas Cooled Reactors// Booth S. H. and Vance R. W. Applications of Cryogenic Technology. Vol. 6. Los Angeles：Scholium International Inc，1974：171～175.
[190] Reynald G，Bonmati G，et al. Gas Chromatography-Analysis to Production. Chemical Engineering，1980，24 (3)：70～72.
[191] 同 [37]. 1979：369～371.
[192] 同 [14]. 1991：224～226.
[193] 同 [32]. 1984：391～394.
[194] 同 [37]. 1979：643.
[195] George E，Keller Ⅱ H. Adsorption：build upon a solid foundation. Chemical engineering progress，1995， (10)：56～67.
[196] Börger G G. Abscheidung Organischer Dämpfe. Chem. -Ing. -Tech，1992，64 (10)：905～914.
[197] 同 [39]. 2001：477～478.
[198] 同 [32]. 1984：397～398.
[199] 同 [32]. 1984：399～400.
[200] 同 [8]. 1978：234～236.
[201] 同 [14]. 1991：229.
[202] 模拟移动床分子筛吸附分离制富氧. 深冷技术，1978，(5)：29.
[203] 同 [10]，1993：80～81.
[204] 叶振华、宋清和徐家鼎. 吸附及离子交换. 见：冯伯华主编. 化学工程手册. 第 4 卷第 17 篇. 北京：化学工业出版社，1989：17-75～86/17-93～98.
[205] 纪树兰. 吸附装置的设计. 见：刘天齐主编. 三废处理工程技术手册（废气卷）. 第 15 章. 北京：化学工业出版社，1999：496～520.
[206] 肖布 H R，利维特 F W. 变压吸附空气预纯化器. 公开号 CN1159360A，1996. 09. 25.
[207] Nowobilski J J，Gottzmann C F，Notaro F. Adsorption Flow Distribution. USP5538544. 1996，07. 23.
[208] 袁力，杨子. 20000m^3/h 空分设备内压缩流程特点介绍. 深冷技术，1998，(6)：9～12.
[209] Grahl M，Leitgeb P. 变压吸附生产氧气. 江楚标译. 深冷技术，2001，(5)：17～21.
[210] 张敏. 立式双层床径向流吸附器的研制. 深冷技术，2006，(4)：8～11.

[211] Léon H, Xavier V (Lair Liquide). Procédé de Séparation Par Adsorption et Adsorbeur. EP0 480 797 A1, 1991, 10. 1.
[212] 斯莫尔阿埃克 J, 莱维特 F W, 诺沃比尔斯基 J J, 等. 径向塔真空/变压吸附容器. 公告号 CN1103623. 2003, 03. 26.
[213] 杨学申. 立式双层床径向流吸附器. 深冷技术, 1999, (2): 16～19.
[214] 马爱兰. 立式空气纯化器的设计. 深冷技术, 2002, (4): 17～18.
[215] 王榆基, 田广兴, 刘铁柱等. 真空变压吸附制氧装置工艺流程与安装调试. 深冷技术, 2002, (5): 21～24.
[216] Alcăniz-Monge J, Blanco C, Linares-Solano A, Brydson R, Rand B. Development of New Carbon Honeycomb Structures from Cellulose and Pitch. Carbon, 2002, 40 (6): 541～550.
[217] 三上公一, 宍倉 進. PTSA 法によるシクロヘキサン蒸気の回収. 化学装置, 2004, (7): 46～50.
[218] 出雲正矩. 在空气净化器中应用及其问题/立本英機, 安部郁夫. 活性炭的应用技术. 高尚愚译编. 南京: 东南大学出版社, 2002: 248.
[219] Bergloff D, et al. (Maschinenfabrik Andritz Actiengesellschaft). Rotatable Adsorber Apparatus for Continuously Purifying Gases. US Patent 5080700, 1992. 1. 14.
[220] 张智能, 张豐堂. 臭味及有机废气污染防制技术——蜂巢式浓缩转轮与焚化. (超尊科技有限公司) http: //www. e-safety. com. tw/1 _ main/103 _ learning/1037 _ news/ens14/doc/D. doc.
[221] Bathen D. Adsorptive Behandlung VOC-haltiger Abluftströme-Stand der Technik. Chem. -Ing. -Tech., 2004, 76 (11): 1631-1638.
[222] Gerhard Konrad und Gerhart Eigenberger. Rotoradsorber zur Abluftreinigung und Lösungsmittel-Rückgewinnung . Chem. -Ing. -Tech, 1994, 66 (3): 321～331.
[223] 郑石治, 朱小蓉, 蔡尤溪. 半导体工业制程之挥发性有机废气净化技术. 半导体科技 (中国台湾), 2001, (19): 4.
[224] 郑石治, 朱小蓉, 蔡尤溪. 提升转轮或吸附系统去除高沸点有机废气效率的方法. CN1226071C. 2005, 11. 9.
[225] 峯元雅樹、松隈洋介、井上 元. 多成分溶剤ガス吸着・濃縮装置の最適化. ケミカル・エンヅニリング, 2006, (7): 13～18.
[226] Craig S G, Ramesh G. (General Motors Corporation). Combined water Gas Shift Reactor/Carbon Dioxide Adsorpber for Use in a Fuel Cell System. US6692545. 2004, 04. 17.
[227] Sircar S. Applications of Gas Separation by Adsorption for the Future. Adsorption Science & Technology, 2001, 19 (5): 347～366.
[228] Matt B, Andrew H. PSA Technology Hits the Fast Lane. Chemical Processing. 2003, (8): 39～43.
[229] Pierre P, Michel P, Jean-Marc S, Xavier V. (I' Air Liquide, Societe Anonyme pour I' Etude et I' Exploitation des Procedes Georges Claude). Rotatable Device for the Separation by Adsorption of at Least One Constituent of a Gaseous Mixture. US5441559, 1995. 8.
[230] Van den Brink R W, Reijers H T J, Cobden P D et al. Sorption-Enhanced Reforming of Natural Gas for Precombustion Decarbonisation. Presented at The International CO_2 Capture Network. 10 September, 2004, Vancouver, Canada.
[231] Goto S, Tagawa T, & Oomiya T. Dehydrogen of Cyclohexane in a PSA Reaction Using Hydrogen Storage Alloy. Chemical Engineering Essays (Japan), 1993, (19): 978～983.
[232] 田川智彦. PSA 反応器による脱水素反応の促进. 化学工学, 2006, 70 (6): 286～289.
[233] Carvill B T, Hufton J R, Anand M, & Sircar S. Sorption-Enhanced Reaction Process. AIChE J, 1996, (42): 2765～2772.
[234] Gomes V G. Enhanced Reactor Performance with Pressure and Vacuum Swing Reaction. International Journal of Chemical Engineering, 2004, 2: A19.
[235] Caram H, Sircar S, DuPont J, et al. Targeting Carbon Capture in Future Power Generation Systems. Lehigh Energy Update, 2005, 23 (2): 1～2.
[236] Wu Sufang, Beum T H, Yang J I, et al. The Characteristics of a Sorption-Enhanced Steam-Methane Reaction for the Production of Hydrogen. Chinese J. Chem. Eng., 2005, 13 (1): 43～47.
[237] Ding Y, Alpay E. Adsorption-Enhanced Steam-Methane Reforming. Chemical Engineering Science, 2000, (55):

3929～3940.

［238］ 郁永章主编. 容积式压缩机技术手册. 北京：机械工业出版社，2000：25.

［239］ 李英干. 工业气体中微量水的测定方法及其校准技术. 特种气体，1982，(2)：47.

［240］ Fischer W H. Dew Point Moisture Content of Gases. Chemical Engineering，1958，19 (5)：178.

［241］ 李申. 吸附式干燥器露点研究. 压缩机技术，2002，(3)：22.

［242］ Малков М П. Данилов И Б. Зелъдович А Г. Фрадков А Б. С правочник по физико - техническим основам глубокого охлаждения Москва：Государственное энергетическое Издателъство，1963：283.

［243］ 朱继宏. 压缩空气净化装置的合理配置. 见：压缩空气站、压缩空气供气及净化技术交流会论文集. 中国动力工程学会工业气体专委会，1996：115.

［244］ Isalski W H. Separation of Gases. New York：Oxford University Press，1989：218.

［245］ 石军雄. Cactus®膜空气干燥器简介. 同［6 243］. 1996：111.

［246］ 大连化学物理研究所分子筛组编著. 沸石分子筛. 北京：科学出版社，1978：81～85.

［247］ Kohl A L，Riesenfeld F C. Gas Purification . Third Edition . Houston：Gulf Publishing Company Book Publishing Division，1979：529～643.

［248］ 叶振华，宋清，徐家鼎. 吸附及离子交换. 见：化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 第 4 卷. 北京：化学工业出版社，1989：17～28.

［249］ 四川石油管理局. 天然气工程手册. 下册. 北京：石油工业出版社，1984：17，42～73.

［250］ 陈芹元. 空分设备基础知识讲座. 深冷技术，1990，(1)：44.

［251］ 加势范雄. モレキュラーシーブによる吸着塔の设计 (2). 化学工业，1959. (8)：48.

［252］ 北川浩，铃木谦一郎. 吸附的基础与设计. 鹿政理译. 北京：化学工业出版社，1983：156～203.

［253］ 柏原正之. モレキュラー・シーブスによるガス. 乾燥装置ケミカル・エンジニヤリング，1965，(1)：27.

［254］ 高荫荣. 采用 13X-APG 分子筛增产氮气降低能耗. 深冷技术，1994，(3)：33～34.

［255］ 吴昌信，陈恒伟. 沸石分子筛净化干燥氨合成气的新技术. 中氮肥，1988，(2)：26～31.

［256］ 王昶. 沸石吸附剂的工业应用. 特种气体，1984，(3)：1～7.

［257］ Cines M R，Haskell D M，Houser C G. Molecular Sieves for Removing H_2S from Natural Gas. Chem. Eng. Progr，1976，72 (8)：89～93.

［258］ Aitani A M. 含硫天然气的干燥. 任玲译. 天然气与石油，1995，13 (2)：15～21.

［259］ 牟国培. JMT 型天然沸石干燥剂在酸性气体深度脱水中的应用. 化工设计，1992，(1)：23～26.

［260］ 郭旻，王煜武. 分子筛吸附器单层床改造成双层床简介. 深冷技术，1999，(2)：32～33.

［261］ Börger G G. Abscheidung Organischer Dämpfe. Chem. -Ing. -Tech.，1992，64 (10)：905～914.

［262］ 冯诗愚，王保明。气体净化与净化设备//郁永章主编. 容积式压缩机技术手册. 北京：机械工业出版社，2000：941.

［263］ 黎援朝，高志凯. YR 余热再生压缩空气干燥器装置. 压缩机技术，2003，(5)：19～21.

［264］ Ledoux E A. Avoiding Destructive Velocity Through Adsorbent Beds. Chem. Eng，1948，55 (3)：118～119.

［265］ 永井清. モレキュラシーブスがスドライャー. 化学機械装置，1965，(6)：37.

［266］ 张树基编译. 固定床气体吸附干燥装置的设计和运行. 化学工程译丛，1965，(5)：29～34.

［267］ Barrow J A. Proper Design Saves Energy. Hydrocabon Processing，1983，(1)：118～119.

［268］ 孙全海. 分子筛纯化器温度曲线的观察与分析. 深冷技术，1999，(4)：31～33.

［269］ 杨明利，金贵宏，于宏利. 6000m^3/h 空分设备分子筛受冲击的分析及处理. 2001，(1)：40～41.

［270］ 李申. 关于三种吸附方法的性能比较. 压缩机技术，2003，(4)：40～45.

［271］ 穆萍，张志敏. ADLH 型微热再生式空气干燥器的研制. 见：压缩空气站、压缩空气供气及净化技术交流会论文集. 中国动力工程学会工业气体专委会，1996：126～131.

［272］ 李大明，王保明，李彩琴. 吸附式干燥器的运行与选型. 见：压缩空气站、压缩空气供气及净化技术交流会论文集. 中国动力工程学会工业气体专委会，1996：139～145.

［273］ 凌建新. WRG 型微加热再生空气干燥器. 流体机械，2004，32 (5)：30～32.

［274］ 罗中惠. 压缩热再生空气干燥设备. 压缩机技术，1999，(5)：19～25.

［275］ 张明柱，张永波. 大容量压缩空气干燥器有热再生节能技术. 压缩机技术，2002，(6)：26～28.

［276］ 程大禹. 氯化锂除湿空调技术及其在目前工业生产中的应用. 通风除尘，1991，(3)：41～43，53.

［277］ 北京制冷学会（制冷与空调设备手册）编辑委员会编．制冷与空调设备手册．第二部分．北京：国防工业出版社，1987：1964～1980.

［278］ Skarstrom C W. Heatless Fractionation of Gases over Solid Sorbents. In：Recent Developments in Separation Science. N. N. Li，ed. Vol. 2. Cleveland：CRC Press. 1972：95～106.

［279］ Skarstrom C W，Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption. U. S. Patent 2，944，627（1960），to Esso Research and Engineering Company.

［280］ 铃木谦一郎，物井靖久．吸着装置の实用设计．化学装置，1976，18（3）：52～65.

［281］ 陈正南．变压吸附法空气干燥装置的设计计算．医药设计，1980，（1）：15～20.

［282］ 李申．吸附式干燥器系列讲座．压缩机技术，2002，（6）：22～25.

［283］ 王正才，刘生丽，高金桥等．天然气深冷处理装置分子筛循环换热节能脱水工艺研究．石油与天然气化工，2006，35（4）：264～266.

［284］ 杨晓西，丁静．高效吸附式转轮深度除湿技术及其关键设备．设备管理与维修，2003，（9）：49.

第 4 章　气液传质设备

4.1　概　　述

气液传质设备是石油炼制、石油化工生产中广泛应用于蒸馏、吸收、解吸、抽提、闪蒸、增湿、蒸发、喷雾干燥等单元过程的塔式设备，通称塔器。在塔内，液体靠重力自上而下流动，气体则靠压差自下而上呈逆向流动，气液两相通过塔内的传质元件进行接触传质（传热），完成这些单元过程。塔内件的结构型式及尺寸直接影响塔操作时的流体力学状况及传质（传热）性能。因而，工业应用时，要根据具体的工艺要求和体系特点进行选型及结构设计计算，并对设备的流体力学状况进行校核。

气液传质设备的设计一般应满足如下几项基本要求：

① 生产能力足够大。塔径一定的情况下，能处理较大的气液负荷而不致产生非正常的操作现象。

② 传质要求足够高。提供尽可能大的相际接触表面，并能保证气液两相充分接触及传质后的及时分离。

③ 弹性足够大，操作稳定。保证在工艺要求的气液负荷波动范围内，仍能保持在较高的传质效率下稳定操作。

④ 通过塔设备的压力降小。降低动力消耗，减少操作费用。

⑤ 结构简单，易于加工制造、安装及检修方便。

⑥ 特殊工况可能还要满足耐腐蚀、抗堵塞的要求。

以上原则，同时也适用于塔设备的评价及选型。

塔器主要分为两大类：板式塔和填料塔，这两大类中还各有多种类型。工业应用中，任何一种塔型都难以达到上述各项要求，而是各具一定的独到之处。对于具体的应用体系，也不是对上述各项要求等同，都是有所偏重的。用户要充分掌握各种塔型的特点，分析具体应用体系的要求，选择适宜的塔型。

塔型的选择是塔设计中关键的一步，包含两个选择：首先是决定采用板式塔还是填料塔；其次是决定选用哪种塔板或填料。第一个选择将在详细介绍了各类塔型的基础上，对两大类塔型的特性进行归纳比较，给用户提供一些选择建议；第二个选择将分别在板式塔和填料塔各节内予以介绍。

塔内件的结构设计一般分为初步设计和详细设计两个阶段。初步设计阶段，需要确定：塔类型、粗估塔径、塔高、液流程数、塔板上溢流区和鼓泡区的面积、堰高、传质元件开孔率、塔内件的材质等；详细设计阶段，需要对初步设计的各项参数精准量化、对与塔板相关内件作出详细布置，如各进出料分布管、集液升气板、塔釜结构等，对塔内件的支撑方式、人孔安排、材料厚度等机械方面的要求也要作出细致安排。在详细设计过程中，可能要对初步设计的结果作局部调整。一般来说，初步设计基本上决定了塔的流体力学性能及设备投资，详细设计对投资的影响不大，但对塔是否能够正常操作却有重要影响，同样要给予足够的重视。

本章介绍工业上应用比较广泛的塔类型的性能及其初步设计内容，有关详细设计的内容不

作很细致的讨论，必要时可参阅有关专著[1,2]或咨询做详细设计的专利商。

4.2 板 式 塔

4.2.1 板式塔的分类

按塔板上传质元件结构不同来分，有泡罩、筛孔、浮阀、固定阀、网孔、穿流栅板等。其中应用最多的是筛孔和浮阀，见图 4-1。

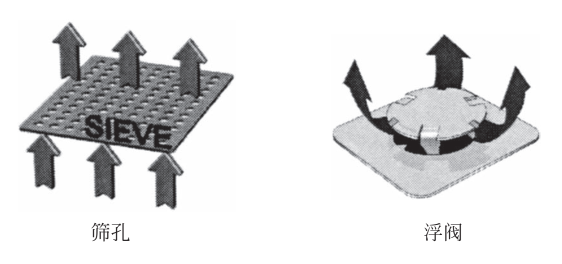


图 4-1 应用最多的筛孔和浮阀

按塔内气液两相流动方式来分，有错流式塔板（有降液管塔板）和逆流式塔板（无降液管塔板），见图 4-2。无降液管塔板，通常又称为穿流式塔板，现在工业生产中应用的塔板多为错流式塔板。

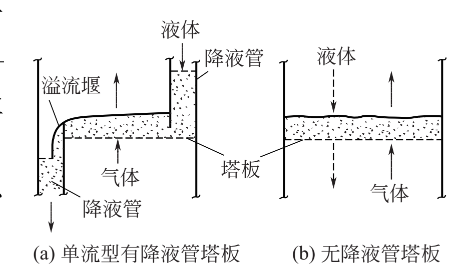


图 4-2 有降液管和无降液管塔板

按塔板上液体流动型式来分，有单溢流、U 形流、双溢流、四溢流、阶梯流等，见图 4-3。

单溢流：这种流型塔板，有 1 个 A 鼓泡区，液体从塔板一端的受液盘横向流过整个塔板，然后落入塔板另一端的降液管中，液体几乎流经整个塔径的距离，流程较长，塔板效率较高，结构简单，见图 4-3(a)。

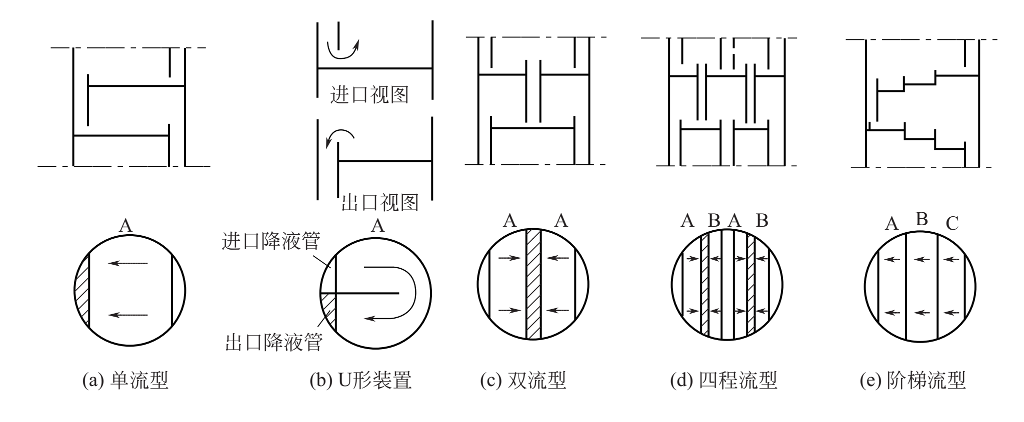


图 4-3 塔板上溢流程数

U 形流：这种流型塔板，用挡板沿直径将塔板分成 U 形流道，降液管和受液盘都在塔板同一端的弓形区，一半作为受液区，另一半作为降液区。U 形流塔板的鼓泡面积 A 大，液体流道长，可有较高的塔板利用率，但液面梯度较大，只适用于液气比很小的工况，见图 4-3(b)。

双溢流：这种流型塔板，有 2 个 A 鼓泡区，将液体分为两份，见图 4-3(c)。自上一层塔板的液体分别从左右两端降液管进入塔板，流经大约半径的距离后，两股液体进入同一个中间

降液管。下一层塔板上的液体流向则正好相反，即从中间流向左右两边降液管。与同样直径的单溢流塔板相比，双溢流的堰长增加一倍，堰上的液体量减半，液流长度也减为一半，从而使液面梯度大为下降。适用于大塔径和液气比较大的工况。

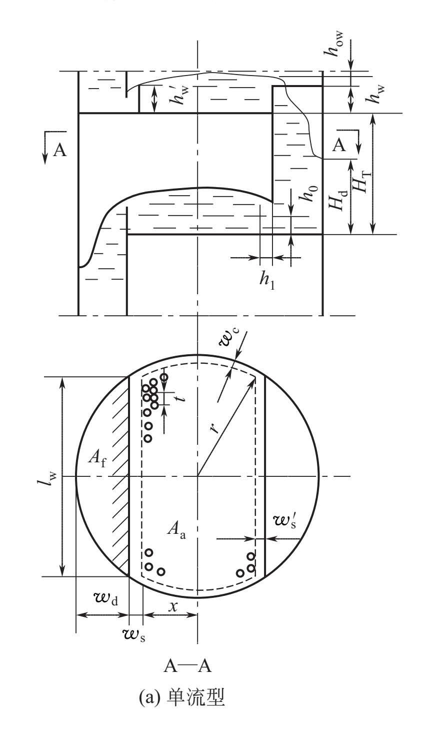
四溢流：这种流型塔板，有 4 个鼓泡区，2 个 A 区和 2 个 B 区，将液体一分为四，进入塔板的四个区，见图 4-3(d)。与同样直径的双溢流塔板相比，四溢流的堰长增加一倍，堰上的液体量减半，液流长度也减为一半，从而使液面梯度大为下降。适用于更大塔径和液气比较大的工况。

阶梯流：这种流型的塔板，是将鼓泡区沿液流方向分块 A～C 做成自高至低的阶梯结构，见图 4-3(e)。该流型结构复杂，仅适用于大直径且超小液气比，效率要求极高的工况。

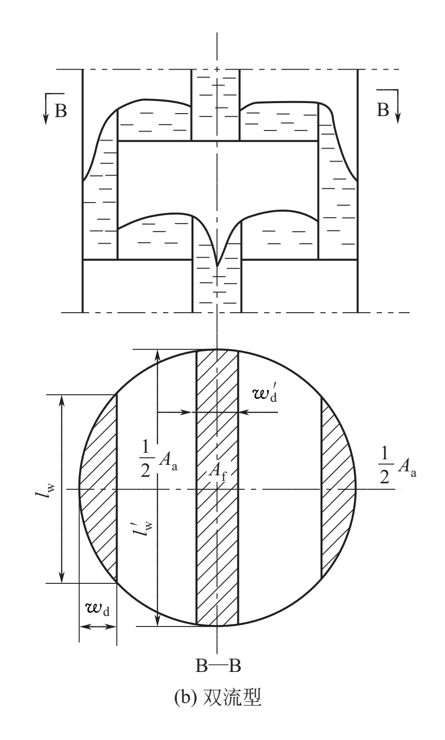
在选择塔板的溢流程数时，原则上应尽量用小值。因为液流程数的增加，塔板结构变得复杂，液流的流径长度缩短，各鼓泡区面积不等或不对称，使各区气液分布不均匀度增加，都有可能降低塔板效率。塔板溢流程数的粗略估算，可取溢流堰的溢流强度在 60～115$m^3/(m \cdot h)$ 范围内，原则上板间距小于 450mm 取低值；新建塔并材质要求不高取低值；扩能改造塔可取高值；效率要求不高的洗涤塔可取高值。另外，应避免液流长度过短，当小于 450～550mm 时会造成传质效率的下降。一般还建议，塔径小于 2m 用单溢流，大于 2.2m 才考虑用双溢流，大于 3.4m 才考虑用四溢流。

4.2.2 塔板的结构参数

工业上应用的大多数塔板是有降液管的错流塔板，这类塔板的板面结构十分相近，其中单溢流、双溢流塔板的结构如图 4-4 所示。



(a) 单流型



(b) 双流型

图 4-4 板面结构参数

A_a—鼓泡区（包括安定区、边缘区、开孔区）面积；A_f—降液管区和受液盘区面积；

w_s、w'_s—安定区宽度；w_c——边缘区宽度；w_d、w'_d—侧（弓形）降液管宽度、中间降液管宽度；

H_T、H_d—塔板间距、降液管内清液高度；l_w、l'_w—溢流堰长度；h_w—溢流堰（出口堰）高度；

h'_w—内堰（进口堰）高度；h_0、h_1——降液管底隙、侧隙

开孔区内布置传质元件，如筛孔、浮阀等；边缘区用于支撑塔板；安定区是提供一不鼓泡地带，目的是使即将进入降液管的液体充分脱气并使进入塔板的液体分布均匀。

4.3 板式塔初步设计内容及一般步骤

(1) 工艺条件及要求

① 塔板位置和范围；

② 塔板数 N_p；

③ 操作压力及温度；

④ 气相 V_G、液相 V_L 负荷，kg/h 或 m^3/h；

⑤ 气相ρ_V、液相ρ_L 密度，kg/m^3；

⑥ 气相、液相摩尔质量；

⑦ 气相μ_G、液相μ_L 黏度，Pa·s；

⑧ 液相表面张力 δ，N/m；

⑨ 全塔允许压降，Pa；

⑩ 操作弹性范围；

⑪ 塔板材质。

(2) 塔板初步设计的内容及一般步骤

① 塔径估算及板间距初选；

② 溢流区设计（包含：降液管、受液盘、溢流堰设计）；

③ 鼓泡区设计（传质元件布置）；

④ 流体力学计算；

⑤ 塔板的操作限制及负荷性能图。

4.3.1 塔径估算及板间距初选

Smith 法对塔径初估的方法：

根据适宜的空塔气速 u 和蒸汽流量 V_s，按下式求出塔径 D

$$D=\sqrt{\frac{V_s}{0.785u}} \tag{4-1}$$

式中 u——空塔气速，m/s。

$$u=(0.6\sim0.8)u_{G,max} \tag{4-2}$$

为了确定上式中适宜气速 u，必须计算有效空塔气速的极限 $u_{G,max}$。可用 Souders-Brown 式计算

$$u_{G,max}=C_\sigma\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-3}$$

式中 $u_{G,max}$——最大有效空塔气速，m/s；

ρ_V、ρ_L——气、液相密度，kg/m^3；

C_σ——经验系数。

$$\frac{C_{0.02}}{C_\sigma}=\left(\frac{0.02}{\sigma}\right)^{0.2} \tag{4-4}$$

式中 $C_{0.02}$——表面张力为 0.02N/m 时的经验系数。

可采用图 4-5 的回归式计算

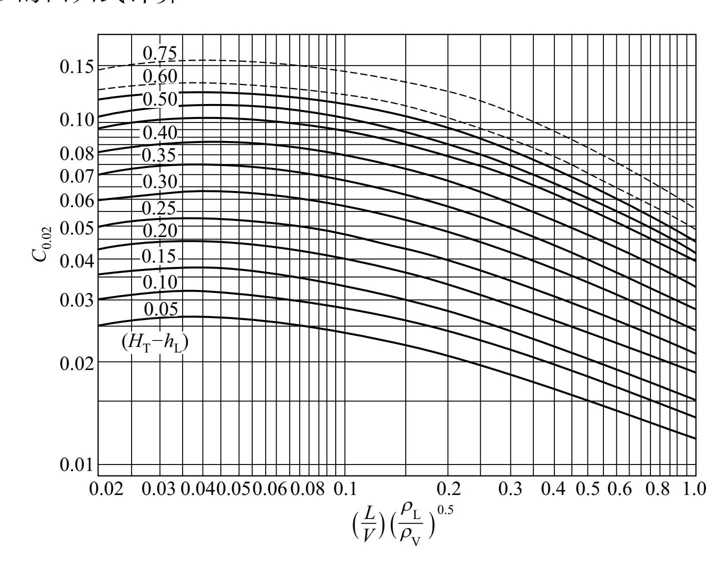


图 4-5　Smith 法初估塔径

$$C_{0.02}=\exp[-4.531+1.6562H+5.5496H^2-6.4695H^3+(-0.474675+0.079H-1.39H^2+1.3213H^3)\ln L_V+(-0.07291+0.088307H-0.49123H^2+0.43196H^3)\times(\ln L_V)^2] \tag{4-5}$$

其中

$$H=H_T-h_L \tag{4-6}$$

$$L_V=\frac{L}{V}\left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\right)^{0.5} \tag{4-7}$$

式中　H_T——板间距，m；

h_L——板上清液层高，m；

V，L——气、液相流量，m^3/s；

ρ_V，ρ_L——气、液相密度，kg/m^3。

求 C_σ 时，需预先假设板间距和清液层高度的值，参考表 4-1、表 4-2。

表 4-1　板间距初选

塔径 D/m	0.3～0.5	0.5～0.8	0.8～1.6	1.6～2.4	2.4～4.0	4.0～6.0
板间距 H_T/mm	200～300	250～350	300～450	350～600	400～600	600～800

表 4-2　清液层高度初选

操作压力	常压操作	加压操作	减压操作
h_L 初值/m	0.05～0.07	0.06～0.10	0.03～0.04

最后，塔径按式(4-8) 进行圆整

$$D=\mathrm{INT}(D+0.1)\times5.0/5.0 \tag{4-8}$$

4.3.2　溢流区设计

4.3.2.1　降液管及其受液盘的设计

降液管是塔内各层塔板间液体流动的通道，也是溢流液体中夹带的气体得以分离的场所。降液管的结构参数包括降液管型式的选择、面积大小和下端与板面间距离（简称底隙）的确定。

（1）降液管型式的选择

各种不同的降液管结构型式示于图 4-6，弓形垂直降液管［图 4-6(a)］，堰与塔壁间的全部截面均作降液之用，结构简单，安装方便，应用最广。

管式降液管，见图 4-6(b)～(d)，适用于液体负荷极小或塔径较小的场合，在降液管前方设置的溢流堰，是为增加溢流强度并提供足够的分离空间。

弓形倾斜降液管［图 4-6(e)、(f)］，当降液管面积占塔板面积 12%以上时，选用倾斜式，以扩大塔板的有效面积，同时，由于出口截面积减小，有利于下流液体的泡沫分离。倾斜降液管顶部截面积与底部截面积之比推荐取 1.5～2.0（通常取 1.7），直管段一般取 1/3 板间距，应用也比较广。

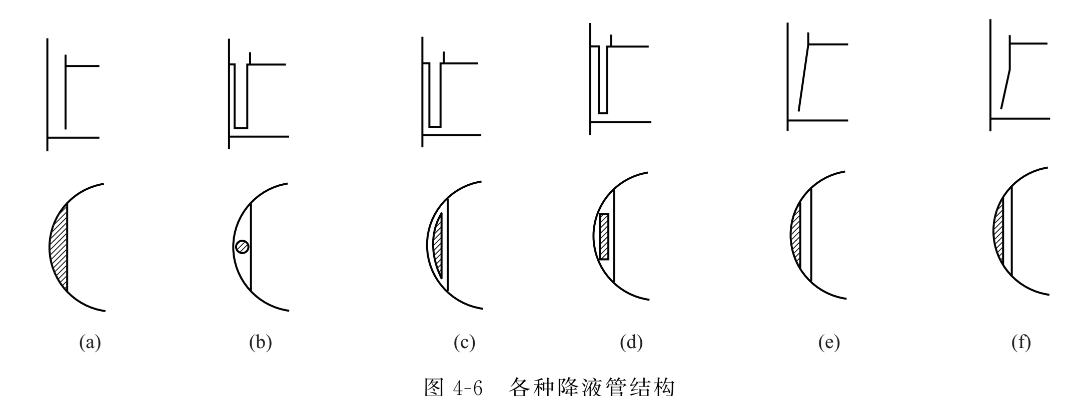


图 4-6　各种降液管结构

（2）降液管截面积的确定

一般通过取降液管的堰长 l_w 来量化，单溢流塔板取塔径的 0.6～0.8 倍；双溢流塔板取塔径的 0.5～0.7 倍，中间降液管的面积尽量等于两侧降液管面积之和，中间降液管的宽度 W_d，一般取 200～300mm。表 4-3 列出常用取值范围，供参考。通过初定的堰长用数学方法计算出降液管面积，再用以下三方面的准则来校核其性能，最终确定降液管面积大小。

表 4-3　工业精馏塔中常用的堰长与塔径比值范围

液流程数	溢流堰长度 l_w/塔径 D_T		液流程数	溢流堰长度 l_w/塔径 D_T	
	弓形堰	带辅堰的弓形堰		弓形堰	带辅堰的弓形堰
单流	0.6～0.8	0.8～1.0	四流	3～4	3.8～4.0
双流	1.2～1.4	1.8～2.0			

① 为保证液流流出降液管时，其中的气体已充分逸出，降液管中液体线速度 u_d 宜在一个适宜的范围内，u_d 的文献推荐值差异较大，大致在 0.03～0.2m/s，与物系的起泡程度有关。Kister[2] 归纳总结出一组取值范围，见表 4-4，供设计时参考。Kister 认为表中的数据偏乐观些，保守一点的设计，可以乘个安全系数 0.75。

表 4-4　降液管中清液的允许速度

实　　例	起泡程度	u_d/(m/s)		
		H_T=450mm	H_T=600mm	H_T=750mm
低压(<0.7MPa)轻烃,稳定剂空气-水模拟装置	低	0.12～0.15	0.15～0.18	0.18～0.21
中压(0.7～2.1MPa)轻烃吸收剂,油类,原油蒸馏	中	0.09～0.12	0.12～0.15	0.15～0.18
高压(>2.1MPa)轻烃,胺,甘油二元醇	高	0.06～0.075	0.06～0.075	0.06～0.09

② 液体在降液管内的停留时间一般应大于 3～5s，对于易气泡的体系，停留时间更要长些。

$$\tau=\frac{A_f H_T}{L_s}\geqslant 3\sim 5\text{s} \tag{4-9}$$

式中 A_f——降液管截面积，m^2；

L_s——液相流量，m^3/s；

H_T——板间距，m。

Kister 归纳总结出一组最小停留时间取值，见表 4-5，供设计时参考。

表 4-5 降液管中清液的最小停留时间

实 例	起泡程度	$\tau_{d,min}/s$	实 例	起泡程度	$\tau_{d,min}/s$
低分子量烃类,醇类	低	3	矿物油吸收剂	高	5
中分子量烃类	中	4	胺类和二元醇类	很高	7

③ 溢流堰上溢流强度 i 小于 60～115$m^3/(m\cdot h)$，原则上板间距小于 450mm 取低值；新建塔并材质要求不高取低值。

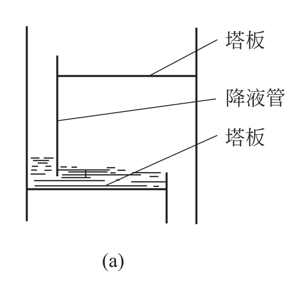
$$i=L_h/l_w \tag{4-10}$$

式中 L_h——液相流量，m^3/h；

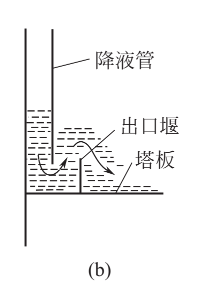
l_w——堰长，m。

（3）降液管底隙的确定

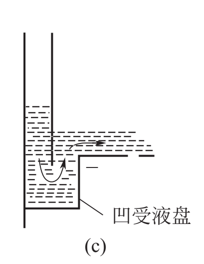
这个参数由降液管出口局部阻力、物系的结垢和腐蚀性质以及降液管的液封决定。前两个因素决定底隙的最小值，液封决定底隙的最大值。大多数工况，用结构最简单的平受液盘。如图 4-7(a)，取 $h_0=h_w-(6\sim13\text{mm})$，且 h_0 不小于 20～25mm，液体流经底隙的速度不超过 0.3～0.45m/s，一般在 0.07～0.25m/s 认为适宜。遇到液气比小或液相量过大的工况，采用如图 4-7(b)、(c) 所示的设置内堰或凹受液盘结构都是有效的方法。



(a)



(b)



(c)

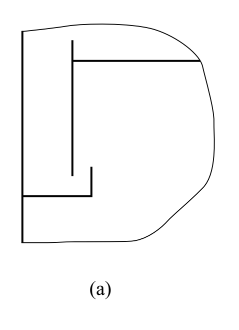
图 4-7 受液盘型式

在塔最终一层塔板的降液管下部，应设液封盘，以保证降液管出口处的液封，如图 4-8 所示。值得注意的是，终板降液管底隙和侧隙的尺寸要较其它塔板取值保守一些，因为终板受液盘需要考虑再沸器返回的两相流对受液盘的冲击，它也是全塔开车初期建立液封的起点。

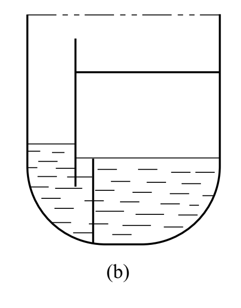
降液管的底隙和侧隙在塔板安装中，其偏差是非常重要的控制值，已颁行业标准 JB/T 1205—2001，为保证其准确性，常常在降液管底部增加定距板结构。

（4）降液管的新结构

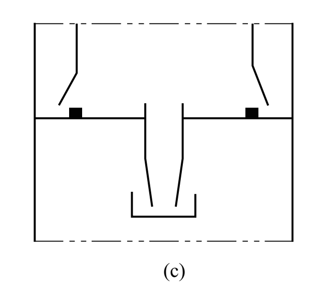
为了进一步提高塔板的处理能力和塔板效率，近年来国内外塔板研究者开发了多种新型降液管，成为高通量高效塔板特性之一，常见的有：



(a)



(b)



(c)

图 4-8 终板受液盘型式

① 悬挂式降液管，取消传统的受液盘，将降液管底端封闭，液体通过底板上的开孔，因阻力而形成自封，见图 4-9。增加塔板鼓泡区面积，提高处理能力。

② 扇形或多折边式降液管，改变降液管下部结构为扇形或多折边，一使液体以更接近于塔径的流宽进入塔板，改善初始液体分布；二受液区变窄，占更多的支撑区面积，而扩大开孔区面积。见图 4-10，以提高处理能力和塔板效率。

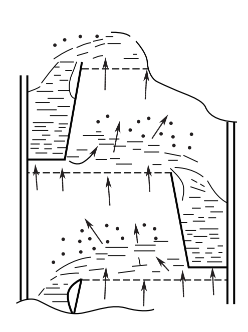


图 4-9 悬挂式降液管

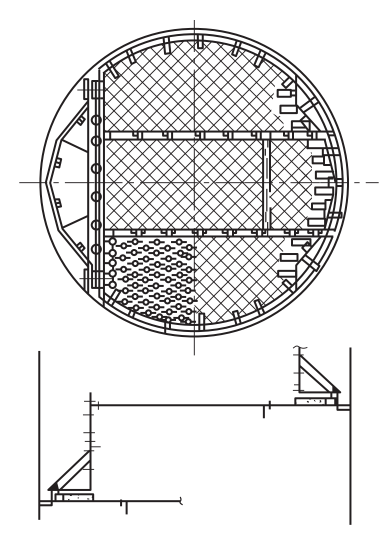
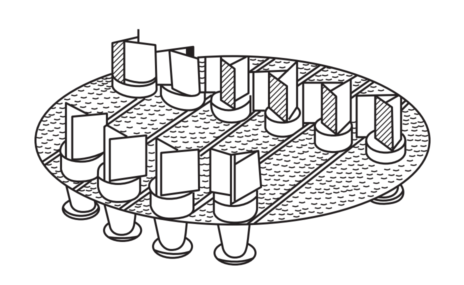


图 4-10 改变出口结构的降液管

③ 旋流式降液管，降液管为直立圆锥形，入口设防涡挡板，管内有导液片，以促进降液管内的气液分离，在塔板上的排布见图 4-11，为塔板提供了更大的溢流堰长，也采用悬挂式。



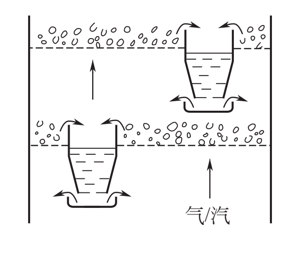


图 4-11 旋流式降液管

4.3.2.2 溢流堰的设计

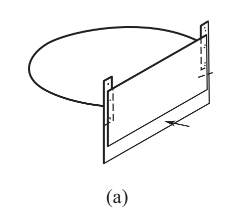
设溢流堰的目的是为了在塔板上维持一定高度的液层，并促使液流在板上均匀分布以保证

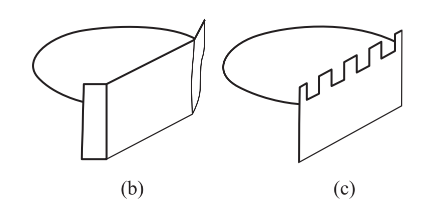
气液接触良好。溢流堰可设在塔板的进口和出口。无论采用图 4-6 所示的哪种型式的降液管，出口堰是必需的。进口堰只有在少数情况下设置，如采用图 4-6(b)～(e) 降液管或液量太小降液管很难形成液封时。一般不设进口堰。故通常说的溢流堰都是指出口堰。

溢流堰的主要结构参数包括：溢流堰的型式、溢流堰的高度和长度。

(1) 溢流堰的型式

生产装置中一般都用弓形溢流堰，常用的型式如图 4-12 所示，大多数工况下用平堰［图 4-12(a)］，当液流强度太大时用辅堰［图 4-12(b)］来增加堰长减小液流强度，当液流强度小于 3.5～4.5$m^3/(m \cdot h)$ 或堰上液层高度小于 6mm 时，安装、制造的偏差对溢流液体分布影响变得很敏感，建议采用齿形堰。在泡沫态操作时，液体是流经溢流堰而进入降液管的，设置三角形连续［图 4-12(c)］或间断的齿形堰［图 4-12(e)］，对低液流强度下的液体能起到均布的作用，齿深为 25～50mm，齿的疏密由需要的挡液量而定。在喷射态下操作时（低液流强度下很可能是喷射态），液体呈分散的液滴群跃过溢流堰从降液管上方空间直接沉降进入降液管，此时唯一有效的齿形堰是深矩形齿堰（通常称为栅栏堰），如图 4-12(d) 所示，齿深一般在 150～200mm，也可更深。





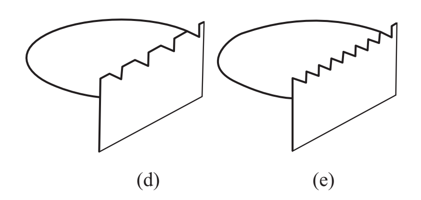


图 4-12 弓形溢流堰型式

(2) 堰高的确定

一般来说选择较大的堰高是有利的，堰较高则气液接触时间长，对保证塔板效率有利；在液相负荷较低时，也容易保证气液接触均匀，同时对塔板安装的水平度偏差也不那么敏感。但堰高也并非越高越好，堰过高会导致塔板压降增大，当气相负荷较低时，塔板漏液倾向也增加。相反，堰太低，塔板上液层太薄，气量大时可能出现液层破裂，形成气柱、飞溅和气相短路，液沫夹带也会增加。因此，堰的高度需要在两者之间权衡。

常压塔或高压塔堰高一般在 50～100mm，其中一些板上需要液体较长的停留时间的体系，如有化学反应的吸收或解析体系，堰高取 75～100mm，大多数常压塔堰高取 50mm 左右。有些板数较多或板间距较小的体系，也会适当降低堰高，但一般不建议小于 30mm。

对于减压塔，降低塔板压降相当重要，所以堰高易取低些。由于减压体系常常在喷射态下操作，堰高对板上液层高度影响不大。堰高取 19～25mm 为佳，最小推荐值为 12.5mm。塔板安装时，堰的水平度偏差是个很重要的控制值，一般不大于 3mm。

(3) 溢流堰长度的确定

通常见图 4-12(a)、(c)～(e)，溢流堰的长度即为降液管长度，值得注意的是，图 4-12(b) 的辅堰长度。

4.3.3 鼓泡区设计

鼓泡区包括：边缘区、安定区、开孔区，见图 4-4。

边缘区用于支撑塔板，塔径小于 2.5m 时，w_c 推荐值为 50mm，大于 2.5m 时，可取 60mm 或更大，国内外都有相关标准可循。

安定区（w_s 和 w_s'）是常规塔板提供一不鼓泡地带，w_s 目的是使即将进入降液管的液体预脱气，w_s'是为使进入塔板的液体分布均匀，常规塔板见图 4-4，一般降液管与开孔区之间的安定区宽度 w_s 取 50～100mm，受液盘与开孔区之间的安定区宽度 w_s'，取 70～100mm，或取 $w_s=w_s'=75$mm，在小塔中，两安定区宽度可适当缩小，对某些塔，两区甚至可以取消。

安定区的新结构，为了减少液面梯度造成的降液管出口处的局部漏液，进一步提高塔板处理能力，20 世纪 80 年代起国内外塔板研究者开发了在 w_s'内设置鼓泡促进器，在 w_s 内设置附加降液管。见图 4-13，这区域内的改进也成为高通量高效塔板特性之一。

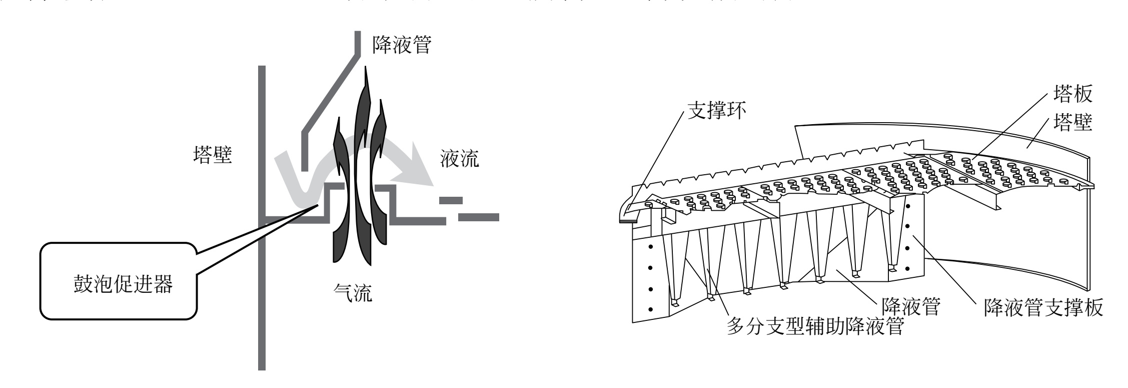


图 4-13　塔板安定区内新结构

鼓泡促进器的作用，见图 4-13(a)，使刚刚流出降液管的液体能在瞬间和气体混合，消除降液管出口处静压头高，气体分布的死区。

附加降液管用于扩能改造，见图 4-13(b)，在原有降液管前的安定区内附加一盒式降液管，以增加液相流通能力，这种改造可以不涉及与塔壁的任何焊接工作。

开孔区内布置传质元件（如筛孔、浮阀、泡罩等），传质元件的布置是塔板性能保证的重要因素，包含三个参数，开孔率、孔间距、排布方式。这三个参数与传质元件结构有关，也是各种高效塔板开发点之一，将在以下各节详细介绍。

4.3.4　流体力学性能及计算方法

塔板的型式虽然很多，但它们之间有许多共性，例如：在塔内的气液接触状态、分布状态、气流对液体的夹带、溢流堰上的溢流规律、降液管内的液体流动等，它们都遵循同样的水力学规律。通过对塔板水力学共性的分析，可以了解板式塔板的设计原理。我们还是以应用最多的普通筛板和 F1 型浮阀为基础讨论、研究。

4.3.4.1　塔板上气液两相的接触状态

在筛板塔和浮阀塔的生产实践和对其之研究中发现，从严重漏液到液泛的整个操作范围内，存在着五种气液接触状态，见图 4-14。

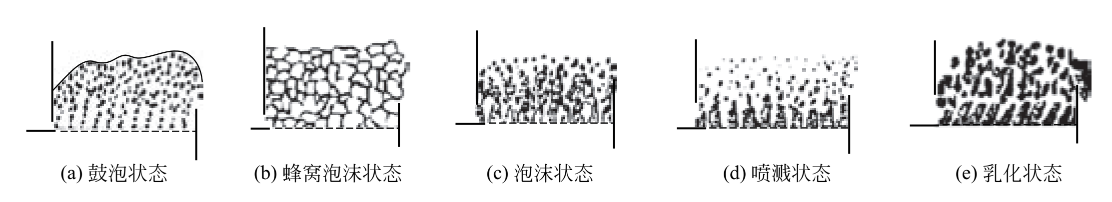


图 4-14　塔板上典型的气液接触状态

鼓泡状态：当气速较低时，气相被分散成断续的气泡群以鼓泡的形式穿过板上液层，此时液层比较平静，有清晰的表面，气泡表面为气液传质界面，见图 4-14(a)。这种状态只有当气体流量很小时才会出现。

蜂窝泡沫状态：气速和液相中的气体滞留量增大会使小气泡聚合，但当气泡聚合受阻时则可能会产生各种类型的泡沫。当气液负荷较低时所形成的气泡呈多面体，液体成薄膜位于泡沫间，泡沫顶层会有些波动，但仍能维持一定的界面。这种状态易在小塔中有水相存在时发生，见图 4-14(b)。

泡沫状态：随气速的增加，上述两种状态将转化为泡沫状态。此时气体被分散成大小不同的气泡在液体中作不规则上升运动，而液体大多呈薄膜状存在于气泡之间。泡沫层的剧烈运动致使其上层界面不断波动，其高度难以测定，见图 4-14(c)。在某些情况下，如不易发泡的液体或较纯的液体，板上液层比较高，环流比较激烈时，泡沫状态也可由鼓泡状态直接转变来，而不经历蜂窝泡沫状态。泡沫状态是工业塔板上重要的接触状态之一。

喷溅状态：上述三种接触状态所形成的分散体系是液相为连续相，气相被分散。当气速进一步增大而液相流率相对较低时，情况则正好相反，气相是连续相，液体被气流分散成小液滴。此时液体并不是连续地流经出口堰，而是被抛射入降液管[3]，见图 4-14(d)。这种分散体系使液相的比表面积大大增加，为气液传质创造了良好的条件，是工业塔板上理想的接触状态之一。

乳化状态：当气速较低而液体负荷相对较大时，塔板上液体流动的剪切作用会将尚未形成正常尺寸的气泡切断，从而使气泡的尺寸变小，成为小气泡夹带在液流中，形成了均匀的两相流体，呈现出某种“乳化”的特征，如图 4-14(e)。

塔板上气液两相的操作状态主要取决于流体的流动速度、气液两相的物性、塔板的结构等。同时，它又直接影响着塔板上两相的流体力学及传质性能，如塔板上泡沫层高度、清液层高度及液沫夹带的计算等都因两相操作状态而异。

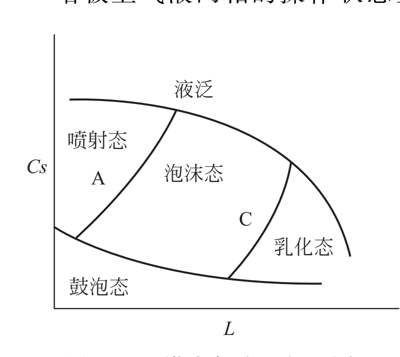


图 4-15　塔内气液两相不同接触状态存在的区域

五种状态在塔中可能出现的区域示于图 4-15，塔设计应使两相流处在泡沫和喷射态。减压和低压有利于喷射态形成，因它们的能力因子 $Cs\{Cs=\mu_0[\rho_V/(\rho_L-\rho_V)]^{0.5}\}$ 大，而堰上液流强度 L 小；而高压体系易形成泡沫态，再加上高液体负荷则可能形成乳化态，影响相转变的主要因素有如下几方面：

① 液汽比 L/V　L/V 大，易呈现泡沫状态。在精馏塔中，精馏段的 L/V 往往较小，易呈现喷射态，而提馏段中较易呈现泡沫状态。

② 塔径影响　在同样的 L/V 和该点百分率条件下，V 和 L 的变化与塔径的平方成正比，塔中气相流动面积也与塔径的平方成正比。因此气相流动情况与塔径无关，但在液流程数恒定时，堰长基本上与塔径成正比，所以随塔径增大，堰上的液流强度也按比例增大，从图 4-15 可见易产生乳化状态；当液流程数增加时，液流强度的变动将减缓。

③ 板间距的影响　在同样的 L/V 和泛点百分率条件下，减小板间距将使液泛速度下降，操作汽速同样变小，由图 4-15 可见易形成泡沫态或乳化态。相反，增大板间距则易形成喷射态。

④ 筛孔直径的影响　大孔径有利于喷射态形成，见图 4-16，因此图 4-15 中分界线 A 将相应的右移。未发现分界线 C 受孔径的影响。

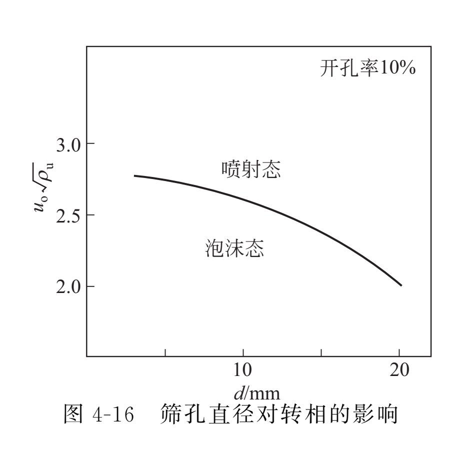


图 4-16　筛孔直径对转相的影响

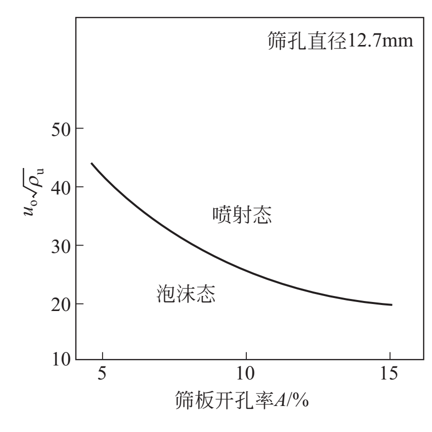


图 4-17　筛板开孔率对转相的影响

⑤ 开孔率的影响　开孔率低易形成喷射态（图 4-17），相应的图 4-15 喷射态与泡沫态间的分界线 A 随开孔率的降低而向右移。泡沫态与乳化态间转相未发现受开孔率的影响。

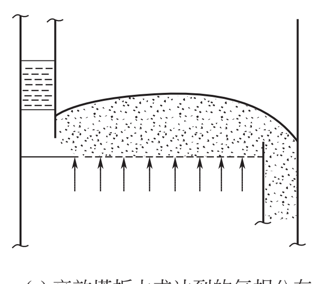
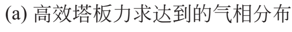
⑥ 溢流堰高的影响　堰高的增大略微有利于泡沫态的形成，对泡沫态与乳化态间的转相未发现有影响。

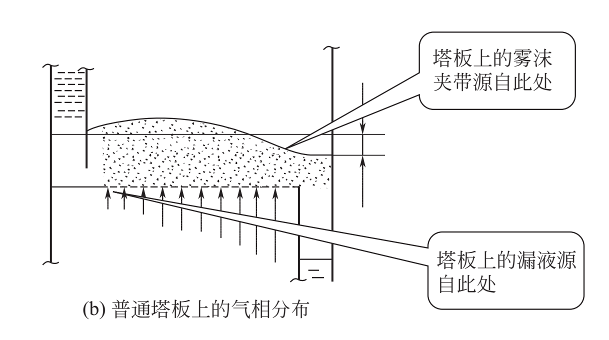
预测相转变的关联式及深入的研究，可参见文献[4，5]。

4.3.4.2　塔板上气液两相的分布状态

使气液两相在塔板上分布均匀，是塔板研究者毕生的研究目标，见图 4-18(a)、图 4-19(a)。但常用的塔板结构，见图 4-4，采用垂直弓形和倾斜弓形降液管，如图 4-6(a)、(e)、(f)，塔盘上总会形成一定程度的气液不均匀分布。

气相在塔板上的分布状态，见图 4-18(b)，在降液管出口处，液体速度高，静压头大，气体难以通过，为气体流动的死区，漏液源于此处。进入降液管前，静压头低，液层薄，气体离开液层速度大，雾沫夹带源自此处。



(a) 高效塔板力求达到的气相分布



(b) 普通塔板上的气相分布

图 4-18　气相在塔板上的分布

液相在塔板上的分布状态，见图 4-19(b)，在塔盘的两侧，由于流出降液管两侧的液体较少，易形成液体流动的死区（滞留或返混），这两大死区的存在减小了有效鼓泡面积，减少了气液接触时间，降低了气液分离的效率。

使气液两相在塔板上分布均匀，尽量消除气液死区的方法如下：

① 避免气相死区：入口设安定区、增加溢流程数、设置鼓泡促进器、适宜的开孔率。

② 避免液相死区：入口设安定区、增加溢流程数、增加导向孔、采用导向阀、合理的导向板或阀孔布置、改变降液管下部形状。

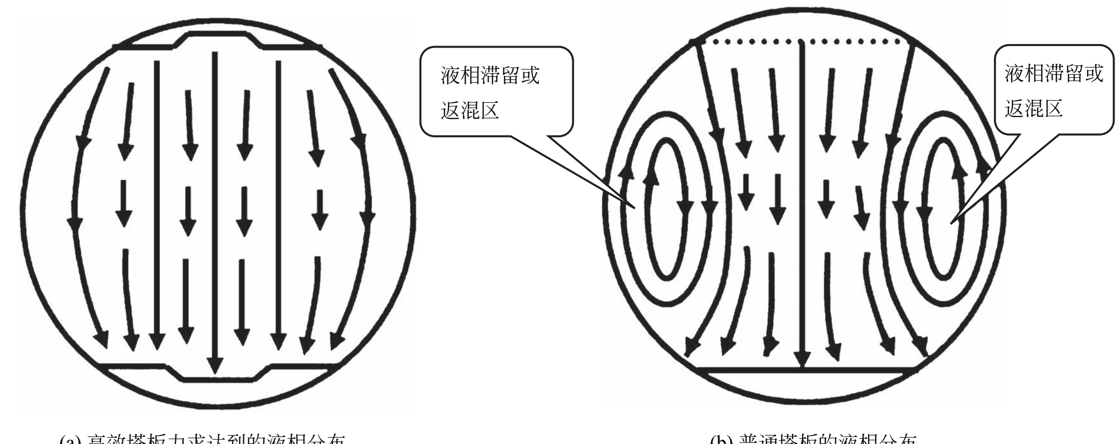


图 4-19 塔板上液相分布

4.3.4.3 塔板持液量

塔板持液量（liquid hold-up），也称清液高度（clear liquid height），其定义为塔板上持液的澄清高度。而经典教科书中所指的清液高度是指鼓泡状态操作下塔板面上的极低气含率的液层高度，这一点要与现代定义区分开来。

塔板上的持液量决定了塔板的流体力学性能和传质效果，是最重要的塔板水力学参数之一，决定了塔板的压降、雾沫夹带、泄漏和传质效率。塔板上持液的不均匀分布是导致板式塔放大效应的主要原因。

塔板气液分散高度的上界决定了持液量的大小。对于喷溅状态而言，Hofhuis 和 Zuiderweg[6] 推荐以液含率为 0.01 为分散高度的上界；而对于泡沫状态，Locket[7] 推荐以液含率为 0.1 为分散高度的上界。

关于塔板持液量模型的理论表征通常采用 Francis 堰流式的形式。

$$h_{CL}=(1-\bar{\varepsilon}_G)(h_w+h_{ow}) \tag{4-11}$$

式中，$\bar{\varepsilon}_G$ 表示塔板上的平均气含率；h_w 表示出口堰高，m；h_{ow}为堰上液头高度，m。

不同塔板型式的气含率是不同的，通常可由实验测得，见图 4-23，或取经验值。

4.3.4.4 堰上液流高度

(1) 平堰

堰上液流高度 h_{ow}（图 4-4），又称堰上液头高，常用 Francis 公式计算。

$$h_{ow}=\frac{2.84}{1000}\cdot E\cdot\left(\frac{L_h}{l_w}\right)^{2/3} \tag{4-12}$$

式中 h_{ow}——堰上液流高度，m；

l_w——堰长，m；

L_h——液相流量，m^3/h；

E——液流收缩系数，由图 4-20 求得。

一般情况下，可取 $E=1$，对计算结果影响不大。

一般设计时，h_{ow}不宜超过 60～70mm，过大时，应改为双溢流或多溢流。当流过塔板的液量较小时，h_{ow}将减小，为保证塔板的正常操作，h_{ow}不应小于 6mm，如达不到，可考虑改用齿形堰。

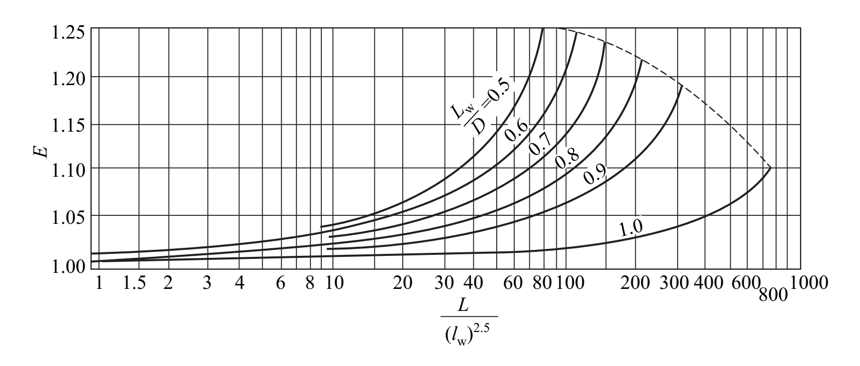


图 4-20　液流收缩系数

（2）齿形堰

齿形堰见图 4-21，齿深 h_n 一般在 15mm 以下，当液流未超过齿顶时［图 4-21(a)］，h_{ow} 为

$$h_{ow}=1.17\left(\frac{L_s h_n}{l_w}\right)^{2/5} \tag{4-13}$$

当液流浸没齿顶时［图 4-21(b)］，液体流量 L_s 为

$$L_s=0.735\left(\frac{l_w}{h_n}\right)\left[h_{ow}^{5/2}-(h_{ow}-h_n)^{5/2}\right] \tag{4-14}$$

式中　L_s——液相流量，m^3/s；

h_n——齿深，m；

l_w——堰长，m；

h_{ow}——堰上液流高度，m。

由式(4-14) 求 h_{ow} 时，需用试算法，或由图 4-22 求得。

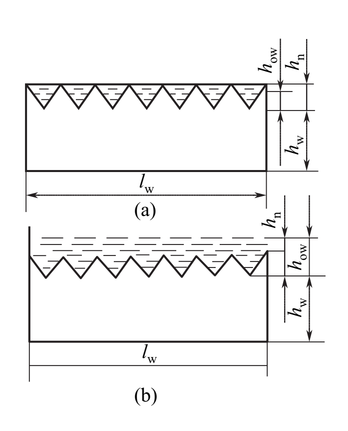


图 4-21　齿形堰

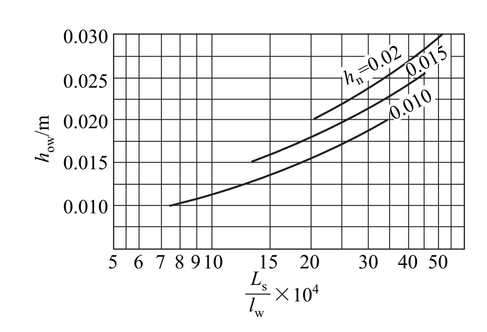


图 4-22　溢流层超过齿顶时的 h_{ow}

（3）圆形降液管

$$h_{ow}=0.14\left(\frac{L_h}{d}\right)^{0.704} \tag{4-15}$$

式中　L_h——每个圆形降液管的流量，m^3/h；

d——圆形降液管的直径，mm。

该式只适用于 $h_{ow}<0.2d$ 的情况，当 $h_{ow}>0.2d$ 时易发生液泛，应避免采用。

以上计算堰上液流高度的公式都是以假定堰上流过的是清液为前提的，实际上堰上流过的是充气的液体，Hofhuis 和 Zuiderweg[8]通过测出筛板鼓泡层的密度曲线（图 4-23），并从堰高到泡沫层顶积分，从而求得 h_{ow}，显然，这样的结果更为合理。

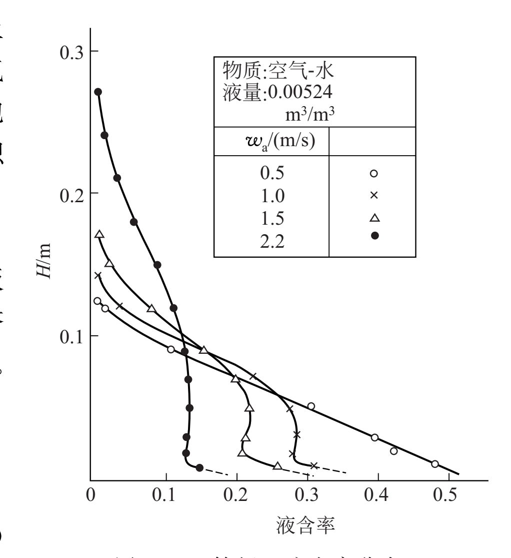


图 4-23　筛板上液含率分布

4.3.4.5　液面梯度

液体横向流过塔板，由于存在阻力，将在塔板上形成一定的液面梯度，又称液面落差。对于小塔或液相流径较短的塔板，液面梯度很小，可以忽略。当液量特别大或液相流径较长时，可按下式计算。

$$\Delta=\frac{0.215(250b+1000h_f)^2\mu_L\times10^3L_hZ_l}{(1000bh_f)^3\rho_L} \tag{4-16}$$

式中　Δ——液面梯度，m；

b——平均液流宽度，m，对单流型，$b=\frac{D+l_w}{2}$；

D——塔径，m；

l_w——堰长，m；

h_f——鼓泡层高度，可按式 $h_f=h_L/\Phi$ 计算，m，一般情况下可取鼓泡层的相对密度 Φ 为 0.4，即 $h_f=\frac{h_L}{0.4}=2.5h_L$；

μ_L——液相黏度，mPa·s；

L_h——液相流量，m^3/h；

Z_l——液相流径长度，m；

ρ_L——液相密度，kg/m^3。

在塔径较大且液体流量较大的情况下，液面梯度将导致板面上气体的不均匀通过，影响效率，为防止这一情况，一般要求液面梯度不超过干板压降的 50%。

对于塔板的液面梯度，塔板设计时通常是通过选取适宜的流径长度或增加导向阀孔得以控制，例如：塔径大于 2.4m 时，建议采用双溢流。

4.3.4.6　塔板压降

塔板压降是指在塔板上有液层的情况下，气相通过塔板开孔构件，与液相接触后离开液层的压力损失之总和，反映的是塔板的操作性能，是重要的流体力学参数之一。塔板压降不仅关系到塔顶与塔底的压差、塔板降液管的设计、塔板上气相分布，而且还影响到物系气液平衡、热量平衡以及塔系的能耗。对于减压塔系塔板压降至关重要。

塔板压降的计算公式颇多，通常用加和模型计算：

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_l+\Delta p_r \tag{4-17}$$

式中　Δp——塔板总压降，Pa；

Δp_c——干板压降，Pa；

Δp_l——气体穿过液层的压降，Pa；

Δp_r——残余压降，Pa。

干板压降是气体通过塔板上的机械开孔所产生的阻力损失，反映的是传质元件的性能，因而随塔板传质元件结构而异。

气体穿过液层的压降为克服板上液层高度的损失。

残余压降为孔口气泡形成时需要额外克服表面张力的压降，与表面张力、开孔尺寸、塔板厚度有关。这个相对比较小，尤其是大孔，工程设计时往往忽略。

计算方法以筛板和浮阀型为例。

(1) 筛板压降

筛板的干板压降，按下式计算。

$$\Delta p_c = 0.051\,\rho_V g\left(\frac{u_o}{C_o}\right)^2\left[1-\left(\frac{A_o}{A_a}\right)^2\right] \tag{4-18}$$

式中 Δp_c——干板压降，Pa；

u_o——筛孔气速，m/s；

C_o——筛孔流量系数；

ρ_V——气相密度，kg/m³；

g——重力加速度，m/s²；

A_o、A_a——筛孔面积、鼓泡区面积，m²。

又由于$\left[1-\left(\frac{A_o}{A_a}\right)^2\right]$之值一般接近1，故式(4-18)可简化为

$$\Delta p_c = 0.051\,\rho_V g\left(\frac{u_o}{C_o}\right)^2 \tag{4-19}$$

关于流量系数 C_o 的求取，方法很多，最简便的方法是采用图4-24求取。

式(4-18)还可以用于大孔径筛板。当孔径 $d_o>$12mm时，C_o 应乘以校正系数 β，式(4-19)变成

$$\Delta p_c = 0.051\,\rho_V g\left(\frac{u_o}{\beta C_o}\right)^2 \tag{4-20}$$

式中的 β 值可取为1.15。这样，对孔径12mm、15mm及25mm的计算值与国内外实测值较为相符[9]，平均误差10%左右。

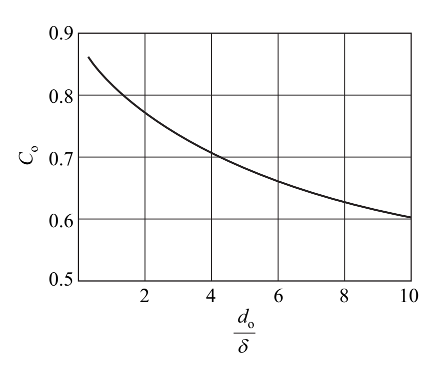


图4-24 干筛孔的流量系数

δ—板厚，mm；d_o—孔径，mm

筛板上因液层高度产生的压降 Δp_1 即液层有效阻力 h_1

$$\Delta p_1 = \rho_L g h_1 \tag{4-21}$$

式中 Δp_1——板上液层高度压降，Pa；

ρ_L——液相密度，kg/m³；

g——重力加速度，m/s²；

h_1——液层有效阻力，m液柱。

液层有效阻力 h_1 与液层的静压头及气泡的状况等许多因素有关，各种计算方法很多，观点也不一致，按照工程设计使用的情况，以及国内外一些数据的校验结果，推荐用下列的方法[10]。

板上鼓泡层的流体力学状态与通过筛孔的气相动能因子 F_o（$=u_o\sqrt{\rho_V}$）以及板上清液层高度 h_L 有关，其关系如图4-25所示。

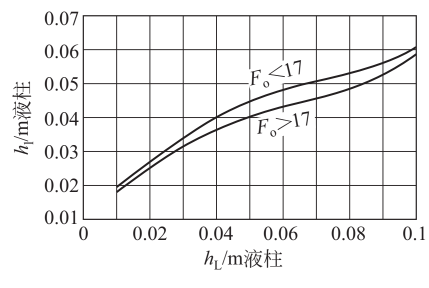


图 4-25　有效液层阻力 h_l

图中，$F_o = u_o\sqrt{\rho_V}$

$$h_L = h_w + h_{ow}$$

h_l 为液层有效阻力，m 液柱。

为了便于计算，将图 4-25 中的曲线进行了回归，得到了以下方程。

当 $F_o<17$ 时

$$h_l = 0.005352 + 1.4776h_L - 18.6h_L^2 + 93.54h_L^3 \tag{4-22}$$

当 $F_o>17$ 时

$$h_l = 0.006675 + 1.2419h_L - 15.64h_L^2 + 83.45h_L^3 \tag{4-23}$$

对于 $d_o \geqslant 12$mm 的大孔筛板，求液层有效阻力时，应考虑充气系数的影响[11]。

$$h_l = \beta h_L \tag{4-24}$$

式中　h_l——液层有效阻力，m 液柱；

h_L——清液层高度，m，$h_L = h_w + h_{ow}$；

β——液层充气系数，可由图 4-26 读出。

图中，F_a——以开孔区面积计的气相动能因子，

$$F_a = u_a\sqrt{\rho_V}$$

其中　u_a——以开孔区面积计的气速，$u_a = \dfrac{V_s}{A_T - 2A_f}$。

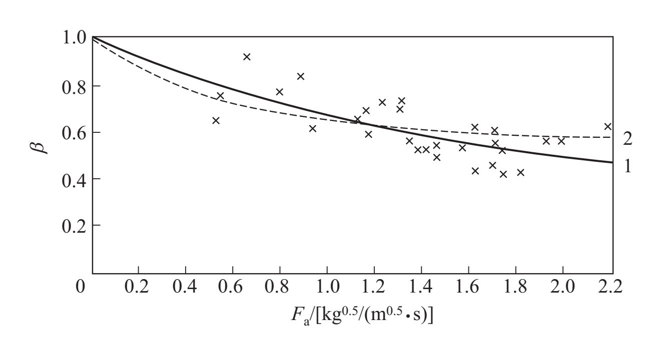


图 4-26　大孔径筛板的液层充气系数

1—推荐的大孔筛板 β 值线；2—Fair 的普通孔径 β 值线

筛板的液层充气系数 β 还可按下列经验公式求取[12]。

$$\beta = 0.977 - 0.507F_a + 0.229F_a^2 - 0.035F_a^3 \tag{4-25}$$

筛板上因液相表面张力产生的压降 Δp_σ 可由下式求取。

$$\Delta p_\sigma = \frac{4\sigma}{d_o} \tag{4-26}$$

式中　Δp_σ——液相表面张力压降，Pa；

d_o——孔径，m；

σ——液相表面张力，N/m。

(2) 浮阀类压降

Hoppe 所提供的计算式相对比较简单，所得到的结果误差不大，浮阀型塔板多用该法。

① 干板阻力　由于浮阀塔板操作时基本处于半开或全开状态，所以计算干板阻力应首先判断浮阀的工作状态，可用阀孔气速（或阀孔动能因子）判别。当阀孔气速大于全开平衡点时，阀孔处于全开状态；而小于全开平衡点、大于关闭平衡点时，则处于未全开状态。Hoppe 得出的全开和关闭平衡点阀孔气速可分别用下列两式计算：

$$u_{b0}=\left(\frac{R_2}{R_3-R_4}\frac{m_V g}{\rho_V a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4-27}$$

$$u_{bc}=\left(\frac{R_2}{R_1}\frac{m_V g}{\rho_V a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4-28}$$

处于未全开状态时的干板阻力为

$$h_d=\frac{R_2}{1000}\frac{m_V g}{a_0}+\frac{2R_3}{1000}\frac{\rho_V u_0^2}{2} \tag{4-29}$$

处于全开状态时的干板阻力

$$h_d=\frac{2R_4}{1000}\frac{\rho_V u_0^2}{2} \tag{4-30}$$

以上各式中的系数 R_1、R_2、R_3 与浮阀结构有关，分别用下列各式计算：

$$R_1=3500\left(\frac{a_{V0}}{a_0}\right)^{-1.2} \tag{4-31}$$

$$R_2=6.71\left(\frac{a_0}{a_V}\right)^{-2.49}e^{5.91(a_0/a_V)} \tag{4-32}$$

$$R_3=920\left(\frac{a_{Vm}}{a_0}\right)^{-2.95} \tag{4-33}$$

$$R_4=2120\left(\frac{a_{Vm}}{a_0}\right)^{-0.8} \tag{4-34}$$

式中　h_d——干板阻力，Pa；

u_{b0}——全开平衡点阀孔气速，m/s；

u_{bc}——全关平衡点阀孔气速，m/s；

u_0——阀孔气速，m/s；

m_V——阀质量，kg；

a_0——阀孔面积，m^2；

a_V——阀盖面积，m^2；

a_{v0}——初始阀缝面积，m^2；

a_{vm}——最大阀缝面积，m^2。

初始阀缝面积　　$a_{v0}=\pi d_v h_{v0}$

最大阀缝面积　　$a_{vm}=\pi d_v h_{vm}$

阀孔面积　　$a_0=(\pi/4)\ d_0^2$

式中，d_v、h_{v0}、h_{vm} 为阀面直径、阀缝起始开度和阀缝最大开度。

② 塔板清液层阻力　当浮阀处于全开和未全开状态时，气体通过板上清液层的阻力为

$$h_L=0.27\left(\frac{A_0}{A_T}\right)^{-0.25}h_w^{0.85}L_a^{0.35}\ \frac{\rho_L g}{1000} \tag{4-35}$$

式中　h_L——塔板清液层阻力，Pa；

A_0——阀孔总面积，m^2；

A_T——塔板总截面积，m^2；

h_w——出口堰高度，mm；

L_a——有效塔板上的液体负荷，$m^3/(m^2 \cdot h)$；

ρ_L——液体密度，kg/m^3。

对于单流型塔板，有效塔板上的液体负荷

$$L_a=\frac{L_h}{A_T-2A_f} \tag{4-36}$$

式中 L_h——有效塔板上的液体负荷，$m^3/(m^2 \cdot h)$；

A_f——弓形降液管面积，m^2。

有效液层阻力可按式(4-24) 计算，其中液层充气系数 β 在许多浮阀塔板的设计中常取为常数，如对水为 0.5；对油类为 0.2～0.35；对碳氢化合物为 0.4～0.5。Klein[13] 根据发表的实验数据，整理出适合于各种浮阀塔板的充气系数关联曲线，沈复[14] 等将曲线回归得以下方程式。

当 F_a=0.1～2.70 时，$\beta=\dfrac{1}{1.60F_a^{0.136}}$。 (4-37)

当 F_a＞2.70 时，β=0.545。

其中 F_a 为以塔板鼓泡区面积计的气相动能因子。

浮阀的 Δp_σ 与阀的开度有关，其计算式类似于筛孔，$h_\sigma=\dfrac{2\sigma}{h_k}$。 (4-38)

式中 h_k——阀的开度。

一般 h_σ 值很小，计算时可略去。

石油大学学者在冷模试验中发现[1]，浮阀首先应从靠近塔板出口堰的地方最先开启。随着气速的增加，逐渐沿逆液流方向开启。但当塔板的入口液速极高时，液流冲击造成了塔板入口附近和塔板的中部的液层减薄，气体有可能首先从塔板的中部首先开启，因此塔板设计应当严格控制降液管的出口液速。国内设计方法一般控制降液管出口液速不超过 0.4m/s。

塔板安装倾斜、不水平和局部存在较大的孔洞时，该位置的浮阀也会首先打开，但这种状态极易引起塔板上液体和气体流动短路，严重情况可能会导致操作失效，因此塔板的安装是一个极为严肃的工作程序，需要严格、精心地控制施工质量，在该问题上，国内现场曾出现了多起由于施工质量差而导致塔板操作失效的生产事故。

4.3.4.7 降液管内液层高度

为塔板间传输液相是降液管的本征功能，液体负荷过大会引起降液管内液流的阻塞，造成塔板液泛，俗称淹塔。液体负荷过小降液管内液封高度不够，气体窜入降液管而阻止了正常的液体流动，因此，降液管持液高度也是重要的流体力学参数之一。

常规错流板式塔的降液管持液高度按下式计算：

$$H_d=h_w+h_{ow}+\Delta+h_d+h_p \tag{4-39}$$

式中 h_w——外堰高，m；

h_d——液相通过降液管的局部阻力，m；

h_{ow}——堰上液流高度，m；

h_p——通过每层塔板的气相压降，m；

Δ——进出口堰之间的液相梯度，m。

上式中 h_{ow}、h_p 及 Δ 的计算见前面各节，h_d 的计算可用下式。

液相通过降液管底部的阻力 h_{d1}

$$h_{d1}=0.153\left(\frac{L_s}{l_w h_o}\right)^2 \tag{4-40}$$

当设置内堰时，通过内堰时的阻力 h_{d2}

$$h_{d2}=0.1\left(\frac{L_s}{A'_o}\right)^2 \tag{4-41}$$

$$h_d=h_{d1}+h_{d2} \tag{4-42}$$

式中 h_d，h_{d1}，h_{d2}——局部阻力，m 液柱；

h_o——降液管底部到下板距离，m；

L_s——液相流量，m^3/s；

A'_o——液相流经内堰时的最窄断面，m^2；

l_w——降液管底部堰长，m。

式(4-39) 忽略了气相本身的重量，对于气相密度ρ_V 很大及液相密度ρ_L 较小的系统，如几十个气压以上的轻烃类物系，气相的重力柱作用不能忽略，式(4-39) 可修正为如下形式。

$$(H_T+h_w+h_{ow}-H_d)\frac{\rho_V}{\rho_L}+H_d=h_w+h_{ow}+\Delta+h_d+h_p+(H_T-h_w-h_{ow})\frac{\rho_V}{\rho_L} \tag{4-43}$$

或

$$H_d\left(1-\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)=(h_w+h_{ow})\left(1-\frac{2\rho_V}{\rho_L}\right)+\Delta+h_d+h_p \tag{4-44}$$

一般对操作压力 3MPa 以下的塔，可不必考虑气相重力柱的作用。

4.3.5 塔的操作极限与负荷性能图

4.3.5.1 塔板的操作限制

塔设备的操作不仅要维持正常的理想流动，同时也要保证正常的高效操作，因此塔设备操作受塔板流体力学和工艺传质效率要求两方面限制，综合各种影响因素，分别归纳出板式塔的流体力学限制和传质限制，详见表 4-6 和表 4-7。

表 4-6 塔板流体力学操作限制

工质	属性	水力学限制	操 作 现 象
气相	上限	喷射液泛	喷射液泛相当于 100%雾沫夹带，制约了塔内正常气液流动
	下限	泄漏液塞点	操作在液塞点附近的塔板发生压力波动、引起机械振动
液相	上限	降液管入口液泛	太高液相负荷将阻滞降液管气体的分离，造成降液管入口堵塞
	下限	最小堰上流动	最小液量限保证正常、均匀的堰上液体流动
气液两相	上限	降液管液泛	操作在高板压降下，压力平衡制约了降液管液体流动，降液管泡沫高度不超过降液管高度，否则将引起降液管液泛
	下限	降液管液封	太低气相流量或塔板压降和液相流量，不足以产生降液管液封，会使气体短路

表 4-7 塔板传质操作限制

工质	属性	传质限制	操 作 现 象
气相	上限	雾沫夹带	雾沫夹带引起塔内重组分纵向返混，降低上一层塔板传质推动力，不仅如此，过量的雾沫夹带也将引起液泛问题
	下限	泄漏	泄漏引起塔内轻组分纵向返混，降低下一层塔板传质推动力
液相	上限	降液管气体夹带	气体夹带会引起塔内轻组分纵向返混，降低下一层塔板传质推动力，同时会降低降液管的处理能力

无论是塔板流体力学限制还是传质限制，一般上限限制对于塔设备操作来讲是致命的，而处于下限状态操作的塔板大多数可以操作，虽然传质性能和可操作性能较差，但一般是非致命的，并可以通过调整工艺参数得到改善。

4.3.5.2 板式塔的负荷性能图

塔设备受如此多的操作限制，通过计算数据表格对全塔进行全面系统的工艺和设备操作性能分析是极为困难的，尤其是对塔板数较多、塔内气液负荷变化较大的塔设备，如油品分馏塔、丙烯精馏塔等。计算机图形学的发展使塔板性能图形（也称为负荷性能图）分析方法成为综合分析塔设备操作效果最直观、简单的方法。见图4-27，图中阴影区域是塔的稳定操作区，若出此区，则将出现液泛、过量雾沫夹带、干吹、漏液等现象。线①～⑤分别表示了各种不正常流体力学状态的界限，即气液相项负荷的操作极限，各线意义及计算依次分述如下。

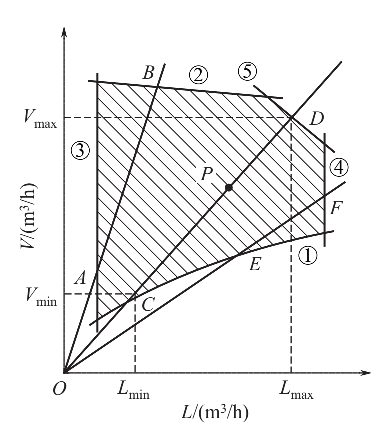


图 4-27 塔板负荷性能

（1）漏液线

图 4-27 中标号①为漏液线。

当通过筛孔或者阀孔的气速过低时，液体从筛孔或者阀孔流下，形成“漏液”。线①代表了发生漏液时 V 和 L 的关系。低于此线，气相与液相不能正常进行接触。

为保证塔板不漏液的下限气速为 u_{om}，对筛板，u_{om}可按下面的经验公式计算。

$$u_{om}=4.4C_o\sqrt{\frac{(0.0056+0.13h_L-h_\sigma)\rho_L}{\rho_V}} \tag{4-45}$$

当 $h_L<30$mm，或筛孔孔径 $d_o<3$mm 时，可用

$$u_{om}=4.4C_o\sqrt{\frac{(0.0051+0.05h_L)\rho_L}{\rho_V}} \tag{4-46}$$

对于孔径 $d_o>12$mm 的大孔筛板，可用

$$u_{om}=4.4\beta C_o\sqrt{\frac{(0.01+0.13h_L-h_\sigma)\rho_L}{\rho_V}} \tag{4-47}$$

以上三式中 u_{om}——漏液点的筛孔气速，m/s；

h_L——板上清液高，以 h_w+h_{ow}计，m；

β——修正系数，可取 $\beta=1.15$；

h_w——堰高，m；

h_{ow}——堰上液流高度，m；

C_o——筛孔的孔流系数，见图 4-24；

h_σ——与液体表面张力相当的液柱高度，m 液柱，由式(4-48) 计算；

$$h_\sigma=\frac{4\sigma}{9810\rho_L d_o} \tag{4-48}$$

式中 σ——液体表面张力，N/m；

d_o——筛孔孔径，mm。

实际孔速与下限孔速之比称为稳定系数 K，即

$$K=\frac{u_{o}}{u_{om}} \tag{4-49}$$

K 值应大于 1。当要求较大的操作弹性时，K 可取 1.5～2.0。

浮阀塔板由于浮阀可随气速变化升降，所以漏液量相当小。阀重对漏液也有影响，实验表明，当阀重大于 30g 时，阀重再增加，漏液量也不会再减少。所以，对于 30～34g 的阀，可取阀孔动能因子 $F_{om}=5\sim6$ 作为气相负荷下限。

孔动能因子 F_o 定义为

$$F_{o}=u_{o}\sqrt{\rho_{V}} \tag{4-50}$$

式中　u_o——孔速，m/s；

ρ_V——气相密度，kg/m³。

由此可确定孔速下限，即漏液线

$$V_{s}=\frac{5A_{o}}{\sqrt{\rho_{V}}} \tag{4-51}$$

显然，该线为一水平线。实际上用 F_o 判断漏液是一种较为简便的方法，实验测定，对于筛板和斜孔，漏液 10%时的孔动能因子 $F_{om}=8\sim10$。

对真空操作，应采用较轻的阀（≤25g），此时塔板漏液量增大，可适当提高 F_{om} 的值；对加压操作，由于所需阀数较少，一般 F_{om} 取得较小。

我国沈复[15]等以空气-水系统和空气-柴油系统进行试验，得出 F1 型重阀（32～34g）的漏液点阀孔动能因子为

$$F_{om}=2.968\varphi_{a}^{0.19}h_{w}^{0.027}i^{0.219} \tag{4-52}$$

式中　φ_a——以塔板鼓泡区面积计的开孔率；

i——液流强度，$i=\frac{L}{l_w}$，m³/(h·m)；

h_w——堰高，mm。

应强调，所谓漏液点孔速实为使塔板刚好不漏时的孔速。研究表明，一定塔板的均匀漏液，对板效率影响不大；只是在低气速下的非均匀漏液，尤其是进口堰附近的局部漏液，对板效率下降有明显影响[16]。

（2）过量雾沫夹带线

图 4-27 中标号②为过量雾沫夹带线。一般规定过量雾沫夹带量 e_v 的上限值为 0.1kg 液/kg 气，将该值代入公式算出过量雾沫夹带时的 u，从而可得出此时 V 与 L 的关系。亦可规定雾沫夹带分数（见后面）为 0.15。雾沫夹带量的计算常采用如下方法。

① Hunt 法[17]

$$e_{v}=\frac{5.7\times10^{-6}}{\sigma}\left(\frac{u_{G}}{H_{T}-h_{f}}\right)^{3.2} \tag{4-53}$$

式中　e_v——雾沫夹带量，kg 液/kg 气；

σ——液相表面张力，N/m；

u_G——按有效截面计算的气速，$u_G=\frac{V_s}{A_T-A_f}$，m/s；

A_T——塔截面积，m²；

A_f——降液管截面积，m²；

H_T——板间距，m；

h_f——鼓泡层高度，m，一般情况下，可取鼓泡层平均相对密度为0.4，即$h_f=2.5h_L$。

该式也可按图4-28求解。用Hunt法计算时，曾发现$\frac{u_G}{H_T-A_f}>12$时，e_v不再显著上升，因此，图4-28上的曲线后来倾向于水平。

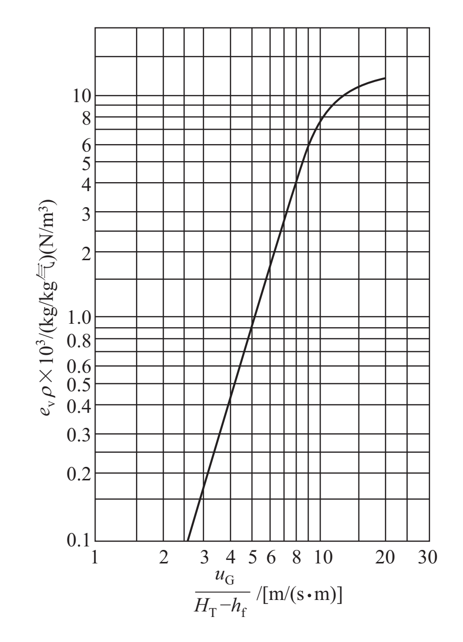


图4-28 筛板雾沫夹带量

② Fair法[18]

该法是利用相对的液泛来关联，先由下式求出泛点气速u_f。

$$u_f=0.305C_{SB}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-54}$$

式中 u_f——泛点气速，m/s；

ρ_L、ρ_V——液相及气相密度，kg/m³；

C_{SB}——由图4-29求得，当筛孔面积与鼓泡区面积之比$A_o/A_a<0.10$时，C_{SB}应乘以校正系数β_c，β_c由表4-8得到。

表4-8 β_c值

A_o/A_a	β_c	A_o/A_a	β_c
0.10	1.00	0.06	0.80
0.08	0.90		

图4-29适用于孔径$d_o<6$mm，液相表面张力σ等于0.02N/m及$h_w<0.15H_T$的情况。当液相表面张力不等于0.02N/m时，查得的C_{SB}应乘以$(\sigma/0.02)^{0.2}$进行校正。

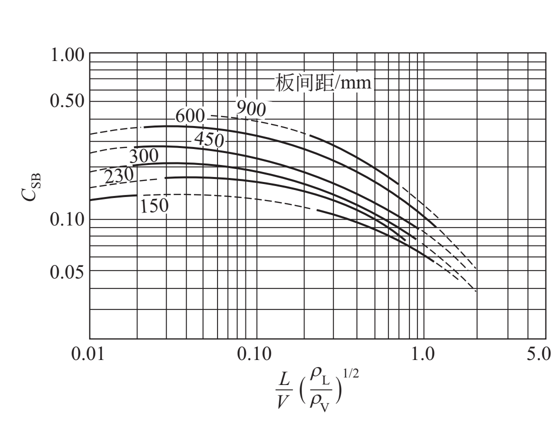


图4-29 C_{SB}系数

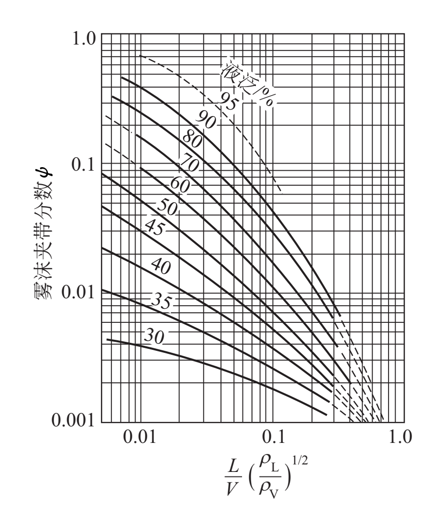


图4-30 雾沫夹带分数

将操作气速与式(4-54)求出的泛点气速之比$u/u_f\times100\%$作为液泛百分率，由图4-30可求得雾沫夹带分数ψ，再得到雾沫夹带量e_v；

$$\psi=\frac{e}{L_m+e}=\frac{e_v}{\frac{L'}{V'}+e_v}$$

$$e_v=\frac{L'\psi}{(1-\psi)V'} \tag{4-55}$$

式中　e_v——雾沫夹带量，kg/kg 气；

L_m——液相流量，kmol/h；

ψ——雾沫夹带分数，kmol/kmol 总液流量；

L'、V'——液相、气相流量，kg/h；

e——雾沫夹带量，kmol/h。

③ 喷射态雾沫夹带的计算

Zuiderweg 认为只有在喷射态时雾沫夹带才较为严重，为此给出喷射态雾沫夹带的计算公式为

$$e_v=1.0\times10^{-8}\left(\frac{h_f}{H_T}\right)^3\cdot\left(\frac{u_o}{u_l}\right)^2 \tag{4-56}$$

式中　e_v——雾沫夹带量，mol/mol 液；

h_f——鼓泡层高度，采用简化式 $h_f=2.5h_L$，m；

H_T——板间距，m；

u_o——孔速，m/s；

u_l——塔板鼓泡面积上的液速，m/s。

以上计算雾沫夹带量的三种方法中，Hunt 法出现最早，形式简单易用，在国内一些生产塔中校核结果，较符合实际，因而应用最多；当计算要求较高时，可考虑采用 Fair 法；较新出现的 Zuiderweg 法在我国应用不多，可作为参考。

当孔径在 12mm 以上时，雾沫夹带量随筛孔直径的加大而迅速增加，且此时雾沫夹带量与空塔气速的关系可能是大于 3.2 次方，这方面的定量关联尚待进一步的工作，但初步可得 $e_v=0.1$ 时的关联式[12]

$$0.1\sigma=0.00855\left(\frac{u_{G,m}}{H_T-h_f}\right)^{3.2} \tag{4-57}$$

因此可用夹带量 $e_v=0.1$ 时的气速作为设计的上限负荷。该气速为

$$u_{G,m}=2.16\sigma^{0.312}(H_T-h_f) \tag{4-58}$$

式中　$u_{G,m}$——由雾沫夹带控制的上限气速，m/s；

H_T——板间距，m；

σ——表面张力，10^{-3}N/m；

h_f——泡沫层高度，m。

浮阀塔板的雾沫夹带量的计算，国内外做过不少研究，但适用于工业装置的计算仍宜采用验算泛点率的方法，这是一种间接判断雾沫夹带量的方法。

泛点率的意义是指设计负荷与泛点负荷之比，以百分率表示。泛点率由以下公式求出，并采用计算结果中较大的数值

$$F_1=\frac{100C_V+136L_sZ_l}{A_bKC_F} \tag{4-59}$$

或

$$F_1 = \frac{100C_V}{0.78A_T K C_F} \tag{4-60}$$

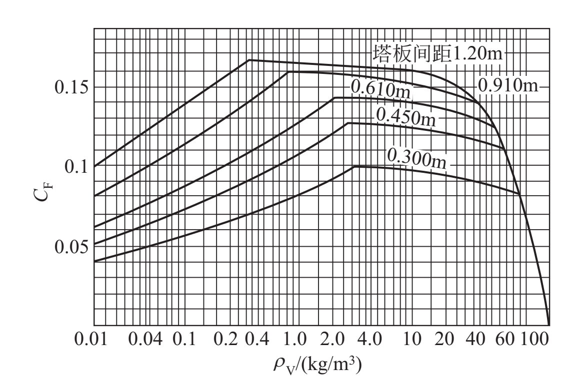


图 4-31　泛点负荷因子

其中，$C_V = V_s\sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_V - \rho_V}}$

式中　F_1——泛点率，%；

C_V——气相负荷因子，m^3/s；

V_s，L_s——气相及液相流量，m^3/s；

Z_l——液相流径长度，m；

A_b——液流面积，m^2；

A_T——全塔截面积，m^2；

K——物性系数，可由表 4-9 查得；

C_F——泛点负荷因子，见图 4-31。

在单流型塔板中

$$Z_l = D - 2W_d \tag{4-61}$$

$$A_b = A_T - 2A_f \tag{4-62}$$

表 4-9　物性系数 K

系　　统	K	系　　统	K
无泡沫，正常系统	1.0	重度起泡沫（如胺和乙二醇吸收塔）	0.73
氟化物（如 BF_3、氟里昂）	0.9	严重起泡沫（如甲乙酮装置）	0.60
中等起泡沫（如油吸收塔、胺及乙二醇再生塔）	0.85	形成稳定泡沫系统（如碱再生塔）	0.30

在双流型塔板中

$$Z_l = \frac{1}{2}(D - 2W_d - W'_d) \tag{4-63}$$

$$A_b = A_T - 2A_f - A'_f \tag{4-64}$$

根据 Glitsch 公司的建议，当雾沫夹带量控制在 0.1kg 液/kg 气以下时，F_1 的数值规定如下：

对于一般的大塔，$F_1 < 80\% \sim 82\%$；

对于负压操作的塔，$F_1 < 75\% \sim 77\%$；

对于直径小于 900mm 的塔，$F_1 < 65\% \sim 75\%$。

（3）液相下限线

图 4-27 中标号③为液相下限线。液相负荷很小时，易造成塔板上液流不均匀，有时还会出现“干吹”现象，降低了塔板效率，为此要保证一定的堰上液流高度 h_{ow}。一般取 h_{ow} 为 6mm 作为液量下限。这对于单流型弓形降液管相当于液流强度约为 $3m^3/(m \cdot h)$，如达不到此值，应将平堰改为齿形堰。

当采用圆形降液管时，为避免管口发生液阻现象，h_{ow} 应小于圆形降液管内径的 1/6～1/5。

h_{ow} 的计算见式(4-12) ～式(4-15)。

（4）液相上限线

图 4-27 中标号④为液相上限线。塔板上最大允许液相负荷主要受降液管限制，通常可按如下原则确定。

① 出口堰上的液流强度一般不宜超过 60m³/(m·h)；

② 降液管内液体流速不宜超过 0.1m/s；

③ 降液管内清液高度不宜超过板间距 H_T 的一半；

④ 降液管内液体停留时间一般应大于 3～5s。

不同情况的最小停留时间数据如下。

① 不起泡物系（如水等），$\tau>3s$；

② 微起泡物系，$\tau>3.5s$；

③ 中等起泡物系，$\tau\geqslant 4\sim5s$；

④ 严重起泡物系，$\tau>7s$；

⑤ 高压烃类和其它特殊物系，$\tau>6\sim7s$。

一般情况下，根据以上停留时间的要求，按公式(4-9) 即可作液相上限线（图中线④）。超过此线，易造成气相返混、效率降低或降液管液泛。

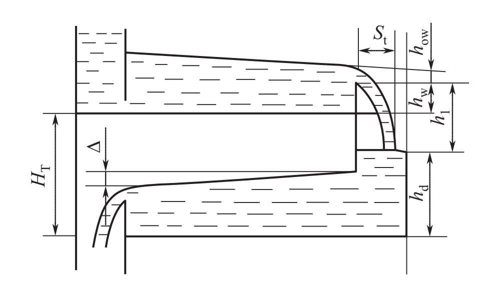


图 4-32 塔板上液面示意

另外，最大允许液相负荷还受到液流越堰时抛距 S_t（图 4-32）的限制。此抛距必须小于降液管宽度，否则液流封闭降液管口，气体难以逸出，也容易造成液泛。抛距可用下式计算

$$S_t=\sqrt{h_{ow}(H_T+h_w-H_d)} \tag{4-65}$$

式中 S_t——液流抛出距离，m；

h_{ow}——堰上液流高度，m；

H_T——塔板间距，m；

h_w——出口堰高，m；

H_d——降液管内液层高度，m。

最大抛距不应超过降液管宽度的 60%，即在中等液流强度时按 $l_w/D=0.6\sim0.8$ 算得的降液管宽度一般均大于抛距 S_t，可不一定复核。在液量较大的情况下需用式(4-66) 校核降液管的宽度是否足够。

$$W_d\geqslant\frac{S_t}{0.6} \tag{4-66}$$

对于易起泡的物系，上式中的 0.6 应改为 0.3～0.4。

(5) 液泛线

图 4-27 中标号⑤为液泛线。液泛有两种：一是因气相负荷过大造成的夹带液泛；另一是因液相负荷过大引起的降液管液泛。为避免降液管液泛，板式塔设计中应保证

$$H_T+h_w\geqslant\frac{H_d}{\phi} \tag{4-67}$$

式中 H_T——板间距，m；

h_w——堰高，m；

H_d——降液管内清液高度，按式(4-39) 计算，m；

ϕ——泡沫层的相对密度，又称起泡系数，对易起泡的物系，$\phi=0.3\sim0.4$，对一般物系，$\phi=0.5$；对不易起泡的物系，$\phi=0.6\sim0.7$。

按式(4-67）可作出线⑤。

工业上由气量过大导致的夹带液泛更为常见，为避免这种情况发生，设计时应先从不发生雾沫夹带入手定出气速，由此算出塔径后，再根据液相流量对降液管进行校核。

（6）操作线与操作弹性

① 操作线

对于一定液气比的操作过程（如一定回流比的蒸馏过程、一定溶剂比的吸收过程），V/L 为一定值，故塔板的操作线在图 4-27 上为通过原点、斜率为 V/L 的直线。操作线与图中气液两相操作极限线的交点，才是该具体工艺条件下实际允许的正常操作范围。如图中 OCD 线，气相负荷从 $V_{\min}$ 到 $V_{\max}$；液相负荷从 $L_{\min}$ 到 $L_{\max}$。同时，各线的上、下限均有其特定意义：

OAB 操作条件——上限 B 为雾沫夹带控制，下限 A 为最小液量控制；

OCD 操作条件——上限 D 为液泛控制，下限 C 为漏液控制；

OEF 操作条件——上限 F 为最大液量控制，下限 E 为漏液控制。

② 操作弹性

操作弹性规定以气相负荷的变化范围来表示，即定义为气相负荷上限与下限之比。如图 4-27 中，操作线 OCD，D 点对应的 $V_{\max}$ 与 C 点对应的 $V_{\min}$ 之比，即为该 V/L 下的操作弹性。

塔的实际操作弹性要比极限负荷之比小，因为在极限负荷条件下，塔的操作稳定性差，板效率往往较低。

操作弹性大的塔，适应性好。但绝不意味着操作弹性越大越好。以蒸馏为例，若操作范围很宽，势必要求再沸器、冷凝器等附属设备都很大，这是很不经济的。

气液负荷的设计点又称操作点（图 4-27 中点 P）。若操作点落在稳定操作区的适中位置，可望获得良好的操作弹性，而操作点紧靠某一极限线的情况是设计中应该避免的。此时，可通过适当调整塔板的结构参数而加以改善，以得到满意的结果。例如，加大板间距，会使液泛线和雾沫夹带线上移，加大降液管，会使最大液量线右移等，但同时应注意各结构参数间的相互制约关系及设计的优化等。

综上所述，利用负荷性能图，可以方便地实现塔结构设计的优化。若作出不同塔型在同一工艺条件下的负荷性能图，还可为塔型选择及设计评价提供依据。

负荷性能图的可靠性取决于各条线所代表的流体力学规律研究的深入程度。应用者应仔细对塔板专利商提供的负荷性能图中各线定义加以论证。

4.3.6　全塔设计优化

对全塔塔板水力学计算的基础数据多来源于整塔工艺流程模拟计算得到的逐板气液质量、热量平衡结果，逐板计算结果是包括气液负荷、气液组成、温度、压力在内的一系列参数值沿塔自上而下的分布。因而首先要考察塔内负荷、尤其是气相负荷的分布情况，从而判断是否需要对塔分段进行结构设计。这里包括设计成变径塔或开孔率不同或降液管尺寸不同的塔段组成的塔。实际生产中，考虑到设备制造、安装、维修的方便，除非气相负荷相差较大，调整开孔率难以生效或为了某些特殊需要，一般尽量不采用变径塔。

对于全塔不分段的情况，建议按全塔平均负荷截面进行设计，调整负荷性能图到弹性最佳，然后将最大、最小负荷截面（一般多为塔顶、塔釜或侧采处）的数据代入，看操作点是否满足要求。这样设计出的塔，可以保证每块塔板的操作点均在适宜的操作区内。若遇气相负荷相差较大，需分段设计的情况，应对每一塔段均按照上述步骤处理。

用水力学计算程序设计其计算步骤与手算相同，参见 4.3.1～4.3.5 节，归纳为图 4-33 所示的框图。图中各符号意义同前，而ⓐ～ⓔ表示了当设计不满足某项要求时，必须对相关的结构参数进行调整，具体意义如下：

ⓐ 表示在开孔区设计中，如堰长 l_w 已调至下限，孔仍然排不下，ⓐ表示此时只有加大塔径，并重新进行溢流区设计；

ⓑ 表示板间距已足够大，此时应加大塔径，以减少液沫夹带；

ⓒ 表示因板压降过大而引起液泛，这时需调整开孔区的参数，如孔径、孔间距、开孔率等；

ⓓ 表示因降液管阻力过大而引起液泛，应调整降液管的尺寸，如底隙 h_o、堰长 l_w 等；

ⓔ 表示不管是何种原因引起的液泛，应加大板间距，并返回 Smith 法重新计算塔径。

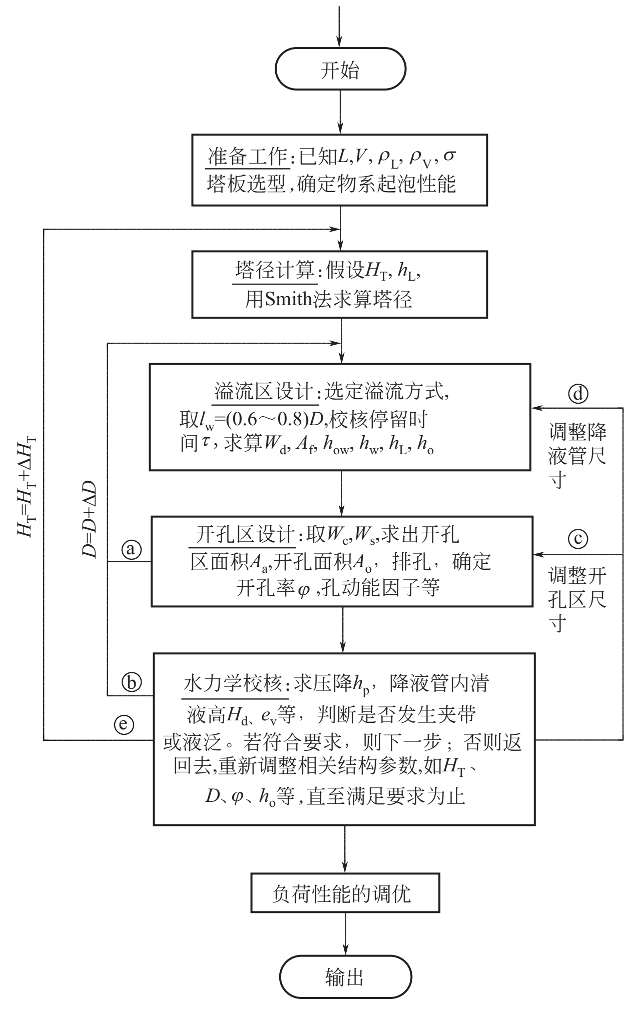


图 4-33　板式塔水力学程序

由于塔板的基本性能已逐渐为人们所掌握，对于气速及塔板尺寸的布置等大致范围有基本的了解，因此一般的设计计算中，在估算塔径后，就能顺利地将塔板布置好，往往无需重新调整和反复核算，这样设计出的塔当然也能操作，但不一定是最经济的。因为在塔板设计中，每一个参数，如塔径 D、板间距 H_T、堰长 l_w 和堰高 h_w，孔径 d_o 和孔间距 t 等，其值的选取

都有较宽的范围，而塔板的布置正是这些参数的组合。这样就有大量的组合方案，其中能满足同一设计要求的塔板布置数量很多，均可称之为“满意设计”，但不是“优化设计”。所谓“塔板设计优化”，就是使塔板设计在良好的操作性能和较宽的操作弹性下费用最省。实际上，塔板设计的优化可通过调整负荷性能图实现。

在进行塔板设计的优化时，塔径和板间距是所有可调参数中最敏感的参数。加大板间距不仅有利于液沫、液滴的分离，而且可以加大操作弹性，提高操作气速，但板间距增加将导致设备费增加和塔体强度及稳定性的降低，同时，从 Smith 法知，板间距增大的同时塔径减小，使塔的处理能力降低，并易引起雾沫夹带和液泛。所以合理处理塔径和板间距的关系将会提高塔板的某些性能，获得更好的操作效益，是塔板设计优化的重要内容。

在塔径一定的情况下，堰长 l_w 的优化将影响许多参数，值得注意。若 l_w 加大，使得降液管尺寸加大，最大液量线右移，液体在降液管中停留时间增加，有利于降液管内气液分离，但同时 l_w 的加大使得开孔区面积减小，会导致孔速增加，塔板压降增加；反之若 l_w 减小，则开孔区面积加大，致使降液管面积减小，最大液量线左移，有可能引起降液管液泛。有文献指出[19]，当塔板的几何结构的设计能实现塔板喷射液泛和降液管液泛同时发生时，塔的处理能力最大。所以，塔径一定的情况下，优化的塔板设计主要是指塔板处理能力达最大时，开孔区面积和降液管面积的平衡问题。

总之，研究和把握塔板各结构参数间的制约关系，再对各种塔板性能了解后（见以后章节），经优化可以设计出性能优异的塔板结构。

4.3.7 板效率及塔高的确定

4.3.7.1 全塔效率与板效率

通过模拟计算或图解法求得理论板数之后，为了确定实际所需的塔板数，必须选定求取全塔效率 E_T。E_T 的定义如下

$$E_T = N_T / N_P \tag{4-68}$$

式中 N_T——理论板数，不包括塔釜；

N_P——实际塔板数。

全塔效率在工程上应用很方便，但只是经验值，全塔效率的经验值可查阅有关手册[20~21]。

全塔效率只是个平均的概念。事实上，塔内各板传质情况不全相同，因而各板效率往往不同；而板上气液两相错流接触，液相浓度从 x_{n-1}变化到 x_n，气相浓度从 y_{n+1}变化到 y_n，每块板上的局部效率（点效率）也是不同的。

由于板效率涉及因素很多，所以实际上至今还做不到对各种塔型的板效率的精确预测，按公式得出的计算值，仅供参考。至于人们在长期的生产实践中积累的板效率的经验值，由于安全系数较大，在设计中常被推荐为首选参考值。当工程设计的精度要求不是很高时，Oconell 法被认为是当今估算全塔效率较简便易行的方法。

Oconell 对几十个工业塔及试验塔的板效率进行了综合归纳，发现对于蒸馏塔，可用相对挥发度 α 与液相黏度μ_L 的乘积作为参数来表示全塔效率 E_T；对于吸收塔，可用体现黏度与溶解度之比的因子μ_L/H_P 作为参数来表示全塔效率。

（1）蒸馏塔的全塔效率

蒸馏塔的全塔效率 E_T 的计算公式

$$E_{\mathrm{T}}=0.49(\alpha\mu_{\mathrm{L}})^{-0.245} \tag{4-69}$$

式中　α——相对挥发度，对于多组分系统，取关键组分的 α 值；

μ_{L}——液相平均黏度，$\mathrm{mN\cdot s/m^2}$。

对于多组分系统，可按下式计算

$$\mu_{\mathrm{L}}=\sum_{i=1}^{m}x_i\mu_{\mathrm{L}i} \tag{4-70}$$

式中　x_i——进料中各组分的浓度，摩尔分数；

m——组分数；

$\mu_{\mathrm{L}i}$——i 组分的液相黏度，$\mathrm{mN\cdot s/m^2}$。

蒸馏塔的全塔效率还可利用与式(4-69)相应的图 4-34 求取。

当塔板上的液流长度 Z_l 超过 1m 时，实际上可达到的全塔效率 E_{T} 比图 4-34 或式(4-69)得出的要大，此时应将得出的 E_{T} 乘以修正系数 C_1，C_1 的数值可由图 4-35 查得。注意此修正关系只适用于 $\alpha\mu_{\mathrm{L}}$ 在0.1～1.0 的情况。

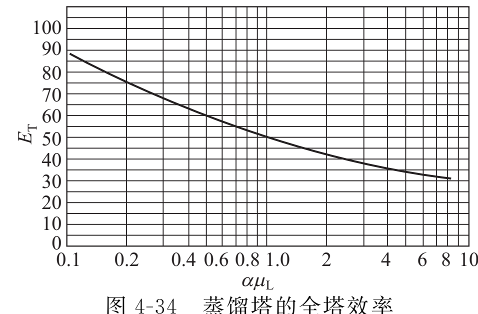


图 4-34　蒸馏塔的全塔效率

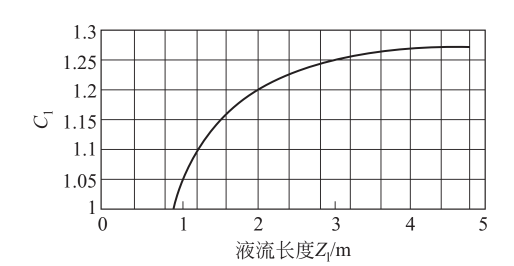


图 4-35　液流长度对 E_{T} 的修正

（2）吸收塔的全塔效率

吸收塔的全塔效率可用图 4-36 的实线求取。此时以体现黏度与溶解度之比的因子作为横坐标；其中 μ_{L} 为液相黏度，$\mathrm{mN\cdot s/m^2}$；H 为溶质的亨利系数，$\mathrm{kmol/(m^2\cdot kPa)}$；$p$ 为操作压力，kPa。各参数均取塔顶、塔底温度下的平均值。

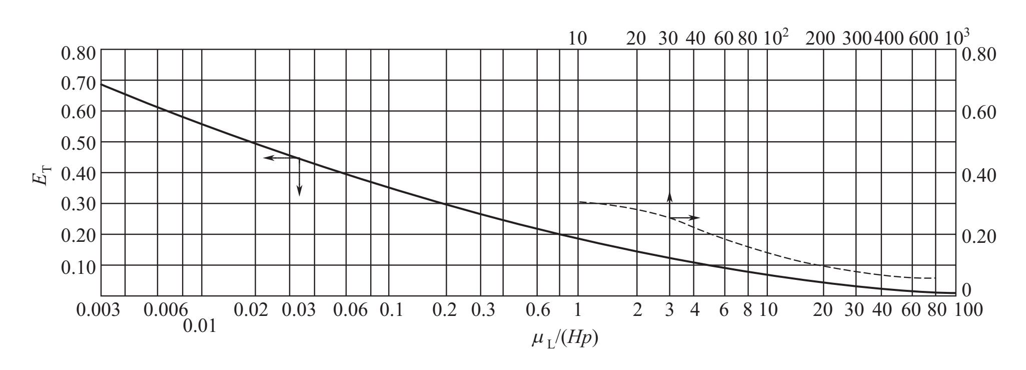


图 4-36　吸收塔的全塔效率

对于烃类油吸收塔，其全塔效率的求取采用图 4-36 的虚线（该线是 Lockhart[22] 等综合了从常压到 10MPa 操作的烃吸收塔数据得出的）。此时相对挥发度 α 表示了溶质与溶剂的气液平衡常数之比，即

$$\alpha=\frac{K_{\mathrm{i}}}{K_{\mathrm{a}}}=\frac{y_{\mathrm{i}}}{x_{\mathrm{i}}}\cdot\frac{1}{K_{\mathrm{a}}} \tag{4-71}$$

式中　K_i、K_a——在操作压力和温度下，溶质及溶剂的相平衡常数；

y_i、x_i——组分在气相及液相中的浓度，摩尔分数。

当 x_i 较小时（如 $x_i<0.15$），溶剂的活度系数接近 1，此时有 $K_a=p^0/p$，即溶剂在操作温度下的饱和蒸气压与操作压力之比。对于一般石油化学工业中常用的油吸收塔，可取$K_a\approx1$。

由式(4-71) 和图 4-36 可以看出，对于多组分吸收，轻组分的塔板效率要比重组分的小，例如按甲烷考虑的 E_T 有时比按丙烷考虑的 E_T 小 4～5 倍，设计时应予以注意。

4.3.7.2　塔高的确定

板式塔的高度由主体高度、顶部空间高度、底部空间高度以及裙座高度等部分组成，如图 4-37 所示。

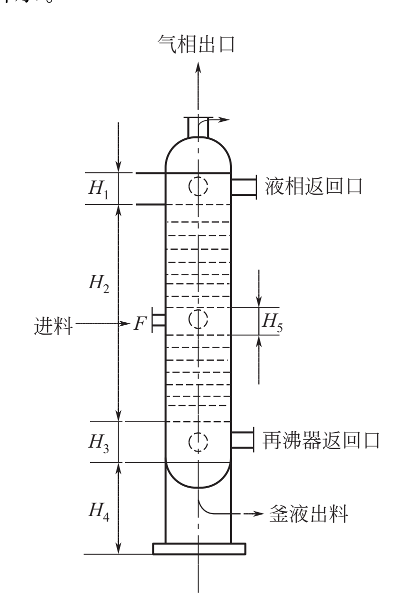


图 4-37　板式塔的高度组成

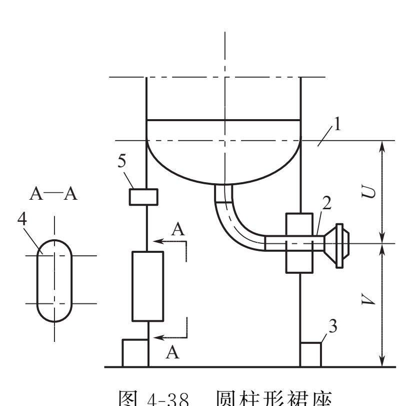


图 4-38　圆柱形裙座

1—封头切线；2—出料管；3—基础环；4—长圆形人孔；5—放气孔

(1) 主体高度 H_2

板式塔的主体高度为从塔顶第一层塔板到最后一层塔板之间的垂直距离。一般为实际板数与板间距的乘积。

(2) 塔的顶部空间高度 H_1

H_1 高度是由以下几个方面决定的：①顶出口气相中夹带的液相量达到准许范围，通常要求大于三倍顶气相管径；②设置人孔；③必要的话设置除沫器，除沫器底部至第一块塔板的距离一般不能小于板间距。一般 H_1 取 0.9～1.5m 可满足要求。

(3) 塔底空间高度 H_3

塔底空间高度是指从塔底最后一层塔板到塔底封头的切线处的距离，H_3 由以下两部分组成：①最后一块塔板至塔釜液面高度 H_{3-1}；②塔釜液高度 H_{3-2}。H_{3-1} 由再沸器返回口直径决定，H_{3-2} 由塔釜液的停留时间而定。当进料系统有 15min 的缓冲容量时，釜液的停留时间可取 3～5min，否则取 15min。但对于釜液流量大的塔，停留时间一般也取 3～5min；对于易结

焦的物料，在塔底的停留时间应缩短，一般取 1～1.5min。据此，可由釜液流量求出底部空间，从而求出底部空间高度。例如，塔径为 1.2m 的某塔，其釜液流量为 $16m^3/h$，则塔底部高度 $H_b=\frac{16}{60}\times\frac{5}{0.785\times1.2^2}\approx1.18m$。

（4）加料板空间高度 H_5

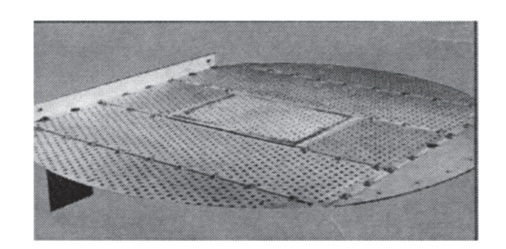
加料板的空间高度取决于进料状态及加料板的结构型式。如果是液相进料，其高度可与板间距相同或稍大；如果是气相进料，则取决于进料口的形式。

（5）裙座高度 H_4

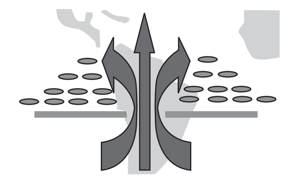
裙座分为圆柱形和圆锥形两种。裙座高度是指从塔底封头切线到基础环之间的高度。以圆柱形裙座为例，见图 4-38，裙座高度为 $U+V$，U 是塔底封头切线到出料管中心线的高度；V 是出料管中心线到基础环的高度。显然，前者的最小尺寸取决于釜液出料管的尺寸；后者则应按工艺条件确定，如考虑与出料管相连的再沸器的高度、出料泵所需的位头等。

4.4 筛孔塔板

筛孔塔板见图 4-39，简称筛板，其结构简单，历史悠久，至今仍是应用广泛的传质分离设备之一。近百年来，对筛板的流体力学和传质性能的研究已取得了很大进展，因而筛板的设计方法已渐趋成熟[23～26]。至今，许多新型塔板都采用筛板的水力学计算模型作为研究基础和工程设计参照模型。据不完全统计，目前欧美许多国家工业应用的板式塔中，60％内件都是筛板及其改进型，国内在运行的板式塔中筛板型也占很大比例。



真实的筛孔塔板



筛孔的气液接触形式

图 4-39 筛孔塔板

4.4.1 筛板的结构特性

筛孔是筛板上的传质元件。筛孔直径可以在很宽的范围内选取，一般为 3～25mm。清洁物系可以选小一点的孔径，易堵物系则应选取大一些的孔径。为了减小加工量，近代生产装置多采用偏大的孔径（10～13mm）。实验研究和生产实践表明，大孔径（大于 12mm）筛板的板效率并不低于小孔径筛板，只是更容易漏液，有更多的雾沫夹带。因此，大孔径筛板的漏液线要高一些，雾沫夹带线要低一些，也就是操作范围要比小孔径筛板小。现代化生产装置对塔器操作范围的要求一般是 60％～120％，也即要求操作弹性一般是 2 左右，不大于 2.5 大孔筛板虽然达不到浮阀类塔板的操作弹性（3～4），但完全能满足现代化生产装置的操作弹性要求。

筛孔的孔间距要考虑塔板上气液两相接触的要求。孔间距过小，会加剧穿过相邻筛孔的气泡相互撞击和聚并，增加板压降和雾沫夹带。孔间距过大，会使鼓泡不均匀，孔-孔间液层出现死区，影响气液接触传质，降低传质效率。一般孔间距为孔径的 2.5～4 倍，最佳为 3～4 倍，如果对效率要求不高，孔间距也可扩大范围到孔径的 2～5 倍。

筛孔的排列方式有正三角形、等腰三角形、矩形三种，设计中多采用正三角形，这种排列

最为均匀，为了调整开孔率，有时也采用等腰三角形，应尽量避免矩形排列。

正三角形排列，若孔间距 t 和筛孔孔径 d_o 已定，则开孔率 φ 可由下式计算。

$$\varphi=\frac{A_o}{A_a}=\frac{0.907}{(t/d_o)^2} \tag{4-72}$$

式中 A_o——每层塔板上筛孔总面积，m^2；

A_a——每层塔板上开孔区总面积，m^2。

4.4.2 筛板塔的设计示例[27,28]

设计一常压下操作的环己醇-苯酚精馏塔，平均气液负荷及物性参数如下：

$V_s=0.772m^3/s$，$L_s=0.00173m^3/s$；$\rho_V=2.81kg/m^3$，$\rho_L=940kg/m^3$；$\sigma=0.032N/m$，$u_L=0.34\times10^3Pa\cdot s$。

（1）塔径计算

取 $H_T=0.3m$，根据经验，常压操作时取板上清液层高度 $h_L=70mm$，则

$$H_T-h_L=0.3-0.07=0.23m$$

$$\frac{L_s}{V_s}\left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\right)^{0.5}=\frac{0.00173}{0.772}\left(\frac{940}{2.81}\right)^{0.5}=0.041$$

由式(4-5)，得 $C_{0.02}=0.047$，按式(4-4) 计算 C_σ

$$C_\sigma=C_{0.02}\left(\frac{\sigma}{0.02}\right)^{0.2}=0.047\times\left(\frac{0.032}{0.02}\right)^{0.2}=0.051$$

由式(4-3) 计算允许有效空塔气速 $u_{G,max}$

$$u_{G,max}=C_\sigma\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}}=0.051\sqrt{\frac{940-2.81}{2.81}}m/s=0.93m/s$$

由式(4-2)

$$u=0.8u_{G,max}=0.8\times0.93m/s=0.744m/s$$

计算塔径

$$D=\sqrt{\frac{V_s}{0.785u}}=\sqrt{\frac{0.772}{0.785\times0.744}}m=1.15m$$

按式(4-8) 圆整为 $D=1.2m$。

（2）溢流区设计

① 塔径小于 2m，选单溢流

② 初定堰长 $l_w=0.66D=0.794$，按式(4-10) 计算，液流强度 $i=7.84m^3/(h\cdot m)$，选弓形降液管

③ 求算弓形降液管宽度 w_d 及面积 A_f

$$w_d=\frac{D}{2}-\frac{l_w}{2}ctg\left[\sin^{-1}(l_w/D)\right]$$

$$=\left\{\frac{1.2}{2}-\frac{0.794}{2}ctg\left[\sin^{-1}\left(\frac{0.794}{1.2}\right)\right]\right\}m=0.15m$$

$$A_f=\frac{1}{4}D^2\sin^{-1}\left(\frac{l_w}{D}\right)-\frac{1}{4}l_w\sqrt{D^2-l_w^2}$$

$$=\left(\frac{1}{4}\times1.2^2\times\sin^{-1}\left(\frac{0.794}{1.2}\right)-\frac{1}{4}\times0.794\sqrt{1.2^2-0.794^2}\right)m^2$$

$=0.0817\text{m}^2$

④ 核算液体在降液管内停留时间 τ

$$\tau=\frac{H_{T}A_{f}}{L_{s}}=\frac{0.3\times0.0817}{0.00173}=14.2\text{s}>3\sim5\text{s}\ \text{满足要求}$$

⑤ 确定堰高 h_{w}。$i=7.84\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m})$，所以采用平堰。按式(4-12) 计算堰上液流高度 h_{ow}

$$\frac{L_{h}}{l_{w}^{2.5}}=\frac{0.00173\times3600}{0.794^{2.5}}=11.1$$

查图 4-20，$E=1.035$，故

$$h_{ow}=0.00284E\left(\frac{L_{h}}{l_{w}}\right)^{2/3}$$

$$=0.00284\times1.035\times\left(\frac{0.00173\times3600}{0.794}\right)^{2/3}\text{m}=0.0116\text{m}$$

堰高 $h_{w}=h_{L}-h_{ow}=0.07-0.0116=0.0584\text{m}$ 取整为 0.06m

则 $h_{L}=0.0716\text{m}$

⑥ 确定降液管底隙 h_{o}，常压塔 $h_{o}=h_{w}-(6\sim13\text{mm})$，静液封取大值

$$h_{o}=h_{w}-0.013=0.047\text{m}$$

取整为 45mm。

⑦ 液面梯度 Δ 的计算

由式(4-16) 计算 Δ，首先求平均溢流宽度 b

$$b=\frac{l_{w}+D}{2}=\frac{0.794+1.2}{2}\text{m}=0.997\text{m}$$

$$Z_{l}=D-2w_{d}=(1.2-2\times0.15)\text{m}=0.90\text{m}$$

$$h_{f}=2.5h_{L}=2.5\times0.0716\text{m}=0.179\text{m}$$

$$\Delta=\frac{0.215(250b+1000h_{f})^2\mu_{L}(3600L_{s})Z_{l}}{(1000bh_{f})^3\rho_{L}}$$

$$=\frac{0.215(250\times0.997+1000\times0.179)^2\times0.34\times3600\times0.00173\times0.90}{(1000\times0.997\times0.179)^3\times940}$$

$=0.0000146$ 可忽略

(3) 鼓泡区设计

① 取安定区、边缘区宽度 $\quad w_{s}=w'_{s}=0.08\text{m}$

$w_{c}=0.05\text{m}$

② 计算开孔区面积 A_{a}

设：

$$x=\frac{D}{2}-(w_{d}+w_{s})=\frac{1.2}{2}-(0.15+0.08)\text{m}=0.37\text{m}$$

$$r=\frac{D}{2}-w_{c}=\left(\frac{1.2}{2}-0.05\right)\text{m}=0.55\text{m}$$

$$\frac{x}{r}=\frac{0.37}{0.55}=0.673$$

$$A_{a}=2\left[x(r^2-x^2)^{0.5}+r^2\sin^{-1}\frac{x}{r}\right]$$

$$=2[0.37(0.55^2-0.37^2)^{0.5}+0.55^2\sin^{-1}(0.673)]\mathrm{m}^2$$
$$=0.748\mathrm{m}^2$$

③ 排孔。取筛孔孔径 $d_o=4\mathrm{mm}$，$t/d_o=3$，则 $t=12\mathrm{mm}$。正三角形排列。

由式(4-72) 算得开孔区的开孔率为

$$\varphi=\frac{A_o}{A_a}=0.907\left(\frac{d_o}{t}\right)^2=0.907\times\left(\frac{4}{12}\right)^2=0.1008$$

同时可得每层塔板筛孔的总面积 A_o 为

$$A_o=\varphi A_a=0.1008\times0.748=0.0754$$

则：每板筛孔数 n 为

$$n=\frac{A_o}{a_o}=\frac{0.0754}{0.785\times0.004^2}\doteq6003$$

又塔板截面积 $A_T=0.785\times1.2^2=1.13\mathrm{m}^2$

$$\therefore\quad\frac{开孔区面积 A_a}{塔截面积 A_T}=\frac{0.748}{1.13}=0.662$$

(4) 流体力学校核

① 气流通过塔板的压降 Δp。Δp 可由式(4-17) 计算。

取塔板厚 $\delta=3\mathrm{mm}$，$d_o/\delta=1.33$，由图 4-24 查得 $C_o=0.84$，故

干板压降 $\Delta p_c=0.051\rho_V g\left(\frac{u_o}{C_o}\right)^2$

$$=0.051\times2.81\times9.81\times\left(\frac{0.772}{0.0754\times0.84}\right)^2\mathrm{Pa}$$
$$=208.87\mathrm{Pa}$$

通过板上液层压降 $\Delta p_l=\rho_L g h_l$

$$F_o=u_o\sqrt{\rho_V}=\frac{0.772}{0.0754}\sqrt{2.81}=17.16\mathrm{kg}^{1/2}/(\mathrm{m}^{1/2}\cdot\mathrm{s})>17$$
$$h_L=0.0716\mathrm{m}$$

查图 4-25，得 $h_l=0.043\mathrm{m}$ 液柱，h_l 亦可用式(4-23) 计算。∴ $\Delta p_l=940\times9.81\times0.043\mathrm{Pa}=396.52\mathrm{Pa}$

残余压降：$\Delta p_\sigma=\frac{4\sigma}{d_o}=\frac{4\times0.032}{0.004}\mathrm{Pa}=32\mathrm{Pa}$（由此可见，小孔径塔板此项不能忽略）

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_l+\Delta p_\sigma$$
$$=(208.87+396.52+32)\mathrm{Pa}=637.4\mathrm{Pa}$$

② 液沫夹带 e_v 的核算

有效气速 $u_G=\frac{V_s}{A_T-A_f}=\frac{0.772}{1.13-0.0817}\mathrm{m/s}=0.735\mathrm{m/s}$

鼓泡层高度 $h_f=0.179\mathrm{m}$

应用式(4-53) $e_v=\frac{5.7\times10^{-6}}{\sigma}\left(\frac{u_G}{H_T-h_f}\right)^{3.2}$

$$=\frac{5.7\times10^6}{0.032}\times\left(\frac{0.735}{0.3-0.179}\right)^{3.2}=0.0573\mathrm{kg/kg}\ 气<0.1$$

③ 液泛校核。根据式(4-40)

$$h_{d1}=0.153\left(\frac{L_s}{l_w h_o}\right)^2=0.153\times\left(\frac{0.00173}{0.794\times0.045}\right)^2=0.00036\text{m 液柱}$$

不设进口堰，$h_d=h_{d1}$

由式(4-39)

$$H_d=h_w+h_{ow}+\Delta+h_d+h_p$$

$$=0.06+0.0116+0.0000416+0.00036+\frac{637.4}{940\times9.81}$$

$$=0.141\text{m 液柱}$$

取液层起泡系数 φ 为 0.5

$$\frac{H_d}{\varphi}-h_w=\left(\frac{0.141}{0.5}-0.06\right)\text{m}=0.222\text{m}$$

该值小于板间距 $H_T=0.3$m，故不会发生液泛。

④ 漏液校核及稳定系数计算。当 $F_o=8$ 时，筛孔漏点气速

$$u_{om}=\frac{F_o}{\sqrt{\rho_V}}=\frac{8}{\sqrt{2.81}}\text{m/s}=4.77\text{m/s}$$

实际孔速 $u_o=\frac{V_s}{A_o}=\frac{0.772}{0.0754}\text{m/s}=10.24\text{m/s}$

塔操作稳定性，$K=\frac{u_o}{u_{om}}=\frac{10.24}{4.77}=2.15$，故不会漏液。

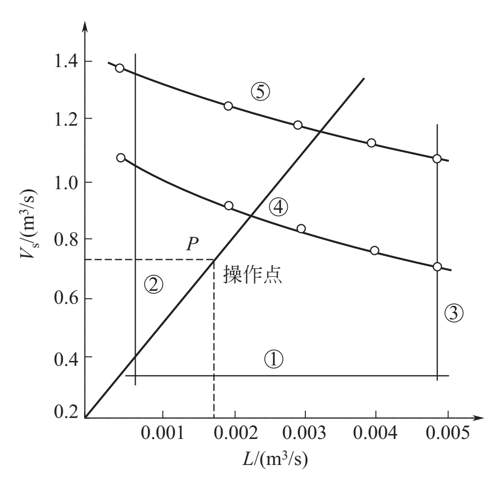


图 4-40　负荷性能

(5) 负荷性能图

① 漏液线。以 $F_o=8$ 为气相最小负荷的标准，则

$$V_{s,\min}=A_o u_{om}=A_o\frac{8}{\sqrt{\rho_V}}$$

$$=0.0754\times\frac{8}{\sqrt{2.81}}=0.36\text{m}^3/\text{s}$$

∴　在负荷性能图上（图 4-40）标绘漏液线为 $V_s=0.36\text{m}^3/\text{s}$ 的水平线①。

② 液相负荷下限线。以 $h_{ow}=6$mm 作为规定最小液量线的标准，由式(4-12) 可得

$$0.00284\cdot E\cdot\left[\frac{3600\times L_{s,\min}}{l_w}\right]=0.006$$

前已查得 $E=1.035$，则

$$L_{s,\min}=\left(\frac{0.006\times1000}{2.84\times1.035}\right)^{3/2}\times\frac{0.794}{3600}\text{m/s}=0.000643\text{m}^3/\text{s}$$

在图 4-40 标绘最小液量线为 $L_{s,\min}=0.000643\text{m}^3/\text{s}$ 的垂直线②。

③ 液相负荷上限线。以 5s 作为流体在降液管内停留时间的下限，由式(4-9) 得

$$L_{s,\text{man}}=\frac{A_f H_T}{\tau}=\frac{0.0817\times0.3}{5}\text{m}^3/\text{s}=0.004902\text{m}^3/\text{s}$$

在图 4-40 上标绘最大液量线为 $L_{s,\max}=0.004902\text{m}^3/\text{s}$ 的垂直线③。

④ 液沫夹带上限线。以 $e_V=0.1$kg 液/kg 气为限，求 L_s-V_s 的关系。

由式(4-53) $$e_V=\frac{5.7\times10^{-6}}{\sigma}\left(\frac{u_G}{H_T-h_f}\right)^{3.2}$$

其中 $$u_G=\frac{V_s}{A_T-A_f}=\frac{V_s}{1.13-0.0817}=\frac{V_s}{1.0483};$$

$$h_f=2.5h_L=2.5\ (h_w+h_{ow});\ h_w=0.06;$$

$$h_{ow}=0.00284\left(\frac{3600L_s}{0.794}\right)^{2/3}=0.778{L_s}^{2/3};$$

$$h_f=0.15+1.945L_s^{2/3};$$

$$H_T-h_f=0.15-1.945L_s^{2/3}$$

由 $$e_V=\frac{5.7\times10^{-6}}{0.032}\times\left[\frac{V_s}{1.0483\times(0.15-1.945{L_s}^{2/3})}\right]^{3.2}=0.1$$

整理得 $$V_s=1.137-14.742{L_s}^{2/3}$$

由上式可列表如下：

$L_s/(m^3/s)$	0.0005	0.002	0.003	0.004	0.005
$V_{s,max}/(m^3/s)$	1.044	0.903	0.83	0.766	0.706

由表中数据作液沫夹带线④。

⑤ 液泛线。为防止液泛，应满足式(4-67)

$$H_T+h_w\geqslant H_d/\phi$$

其中，ϕ 为起泡系数，取 $\phi=0.06$m；

$$H_T=0.3\text{m};\ h_w=0.006\text{m};$$

$$h_{ow}=0.00284\times1.035\times\left(\frac{3600L_s}{0.794}\right)^{2/3}=0.805{L_s}^{2/3};$$

$$h_d=h_{d1}=0.153\left(\frac{L_s}{l_wh_o}\right)^2=119.85L_s^2;\ \Delta\doteq0;$$

$$h_c=0.051\times\left(\frac{u_o}{c_o}\right)^2\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)=0.051\times\left(\frac{V_s}{0.0754\times0.84}\right)^2\left(\frac{2.81}{940}\right)=0.038V_s^2$$

前已计算过 $F_o=17.16>17$，故选式(4-23) 计算 h_l，$h_l=0.006675+1.2419h_L-15.64h_L^2+83.45h_L^3$

将 $h_L=h_w+h_{ow}=0.06+0.805L_s^{2/3}$ 代入上式，并将以上各式均代入式(4-67)，整理得

$$V_s^2\leqslant2.009-25.67L_s^{2/3}+9.762L_s^{4/3}-4145L_s^2$$

由上式可列表如下：

$L_s/(m^3/s)$	0.0005	0.002	0.003	0.004	0.005
$V_{s,max}/(m^3/s)$	1.359	1.260	1.202	1.141	1.079

由表中数据可作出液泛线⑤。图中线⑤位于线④之上，则该塔的气相负荷由液沫夹带控制。

4.5 浮阀型塔板

4.5.1 概述

浮阀塔板开发应用于20世纪50年代，传质元件是安置在开孔板上能上下浮动的浮阀，见图4-41，由于浮阀与塔板之间流通面积能随气体负荷变动自动调节，因而在较宽的气体负荷范围能保持稳定操作；浮阀的尺寸都是大于阀孔尺寸，且向下一个角度，迫使气体在液层中时

间延长，气液接触充分，离开液层时气速明显衰减，雾沫夹带减少，具有较高的塔板效率。浮阀型塔板优异的综合性能，在设计和选用塔板板型时常被作为首选，成为当今应用最为广泛的一种塔板。

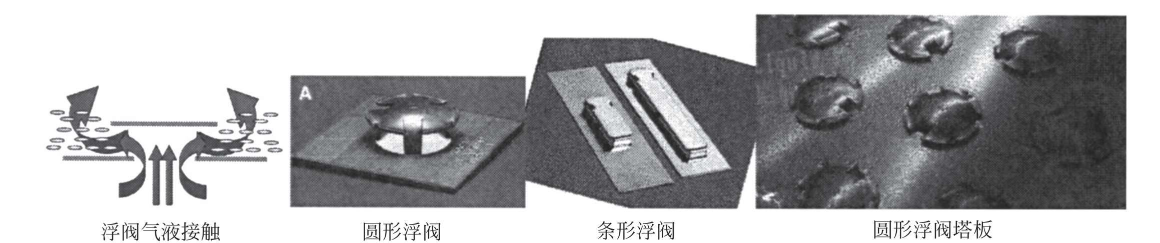


图 4-41　应用最多的浮阀型塔板

浮阀型塔板相对泡罩、筛板有如下优缺点：

① 生产能力比泡罩塔板高 20%～40%，与筛板相近；

② 总操作弹性比泡罩、筛板都大，但气相下限不如泡罩；

③ 在可操作范围内，压降比泡罩低，比筛板高，这个弱点妨碍了它在真空塔及节能要求高的塔系中应用；

④ 在可操作范围内，塔板效率稍有优势；

⑤ 造价是泡罩的 60%～80%，筛孔的 120%～130%；

⑥ 对于黏度稍大及有一般聚合现象的系统（如丁二烯精馏）浮阀塔板优于泡罩和筛板；

⑦ 浮阀阀片有卡死、吹脱的风险，尤其是 F1 型浮阀。

浮阀型塔板被广泛应用了半个多世纪，开发出的种类很多，按浮阀的形状分为圆形和条形两大类，它们都是在 20 世纪 50 年代问世的 F1 型圆阀和早期 Nutter 条阀基础上而来。迄今为止，在国内除了 F1 型为通用浮阀外，其余种类浮阀都带有各自开发商的专利权，因此，在基础工程设计文件中所指的浮阀即为 F1 型浮阀，除非特指。

浮阀型塔板种类虽然繁多，操作性能也各异，但只需掌握这类塔板基本结构参数的意义，即可基本判断出它的操作性能。

（1）浮阀阀片的结构

对阀片结构的改进，都是为了使气液接触状态更佳，提高塔板效率，见图 4-42。

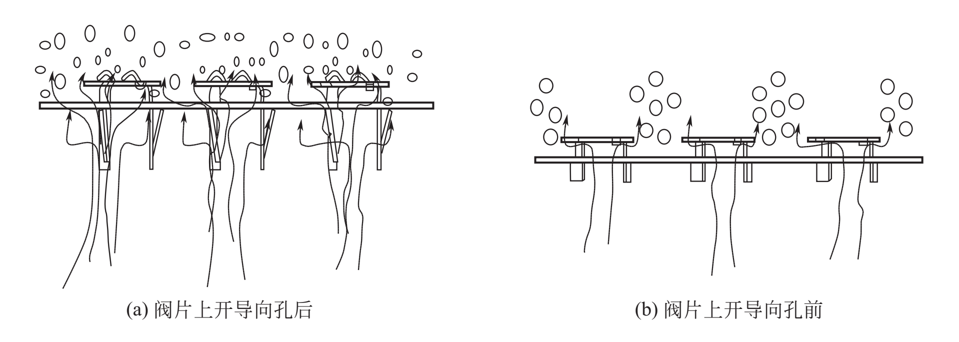


图 4-42　相同尺寸浮阀开孔前后气液接触状况

（2）阀片的排列方式

对一定形状的阀片，排列方式的不同直接影响着浮阀塔板上两相流动、鼓泡状态，与传质效率和处理能力紧密关联。如：圆形浮阀叉排较顺排优；条形浮阀“T”排优；板面上增加导

流阀或导流装置有利于气液两相的均匀分布等。

（3）浮阀的重量

这是浮阀的一个重要参数，浮阀过重则使干板压降过分增大；过轻则由于惯性小而使浮阀在操作时产生频繁的上下脉动，并且在低气速下使阀的泄漏严重，导致操作弹性范围减小。

（4）浮阀的尺寸

浮阀尺寸小，同等塔径，布阀多，气液间的有效接触面积大。因此，同类浮阀尺寸小的性能优，但造价高。

（5）浮阀的最小开度

浮阀没开启时，阀片与塔板间的缝隙高度即为浮阀的最小开度。该结构一是为保证浮阀与塔板间不发生黏结；二是当气体负荷低时，仍可使液层鼓泡，而不发生脉动。

（6）浮阀的最大开度

当浮阀被气流托起，阀脚勾住塔板的下沿时，浮阀升起的高度即为浮阀的最大开度。这个开度是要与进口堰高关联的，因为静液封高度（堰高）与阀的最大开度之差决定着气液两相接触的时间与充分程度。

本小节介绍几种工程中出现频率较高的浮阀塔板。

4.5.2 F1 型浮阀

4.5.2.1 F1 型浮阀结构

F1（V-1）型圆阀开发应用最早，国内外对其性能研究及设计模型开发也最为完善，是国内唯一已颁有行业标准的（JB/T 1118—2001），其结构及尺寸见图 4-43、图 4-44 和表 4-10。

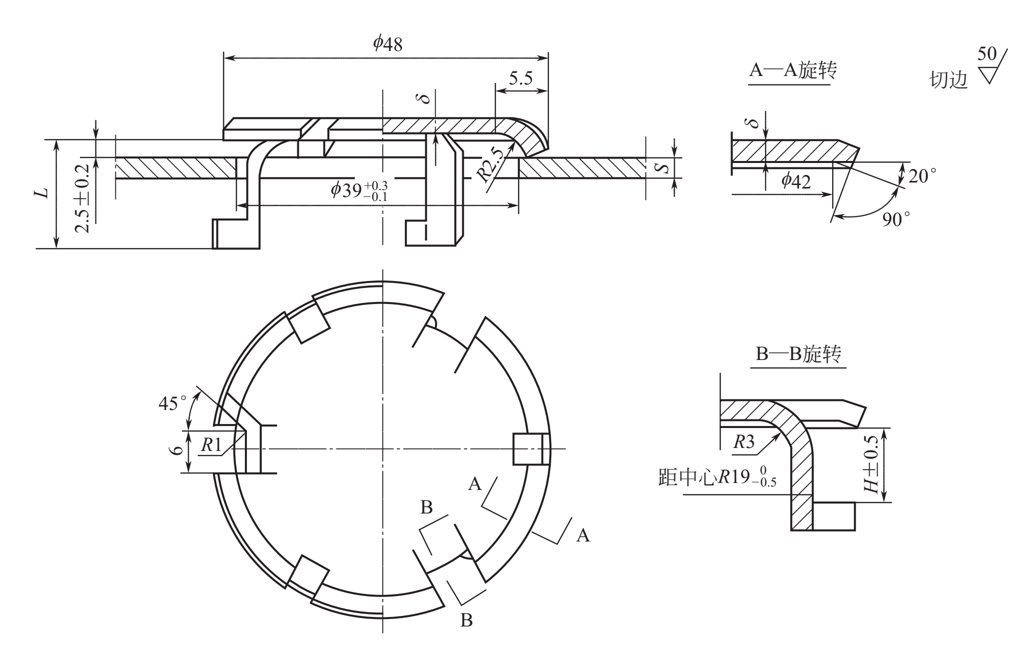


图 4-43　F1 型浮阀

标记示例：

用于塔盘板厚度为 3mm，由 0Cr18Ni9 钢制成的 F1 型重阀，其标记为：

浮阀 F1Z-3B JB/T 1118—2001

F1 型浮阀的阀片与三个阀腿整体冲压而成。阀片周边还冲有四个下弯的小定距片，在阀

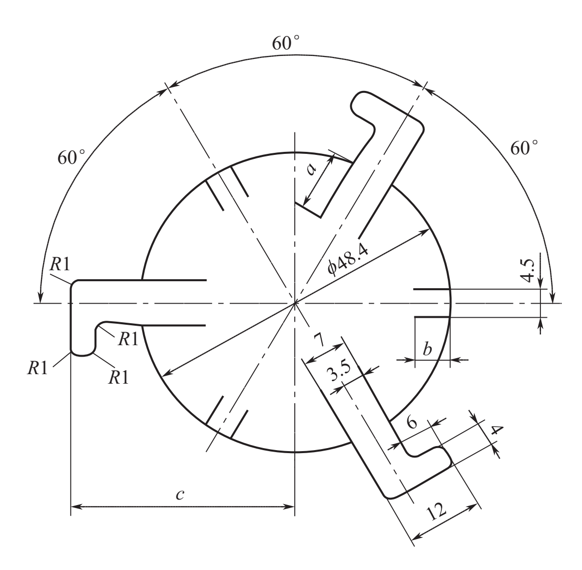


图 4-44　F1 型浮阀展开图

表 4-10　F1 型浮阀基本参数

序号	标记	基本参数		塔板厚度 S	尺寸					材质
		阀厚 δ	阀重 /kg		H	L	a	b	c	
1	F1Q-4A	1.5	0.0246	4	12.5	16.5	9.7	5.4	34.8	0Cr13
2	F1Z-4A	2	0.0327				10.2	5.3	34.6	
3	F1Q-4B	1.5	0.0251				9.7	5.4	34.8	0Cr18Ni9
4	F1Z-4B	2	0.0333				10.2	5.3	34.6	
5	F1Q-4C	1.5	0.0253				9.7	5.4	34.8	0Cr17Ni12Mo2
6	F1Z-4C	2	0.0335				10.2	5.3	34.6	
7	F1Q-3A	1.5	0.0243	3	11.5	15.5	9.7	5.4	33.8	0Cr13
8	F1Z-3A	2	0.0324				10.2	5.3	33.6	
9	F1Q-3B	1.5	0.0248				9.7	5.4	33.8	0Cr18Ni9
10	F1Z-3B	2	0.0330				10.2	5.3	33.6	
11	F1Q-3C	1.5	0.0250				9.7	5.4	33.8	0Cr17Ni12Mo2
12	F1Z-3C	2	0.0332				10.2	5.3	33.6	
13	F1Q-2B	1.5	0.0246	2	10.5	14.5	9.7	5.4	32.8	0Cr18Ni9
14	F1Z-2B	2	0.0327				10.2	5.3	32.6	
15	F1Q-2C	1.5	0.0247				9.7	5.4	32.8	0Cr17Ni12Mo2
16	F1Z-2C	2	0.0329				10.2	5.3	32.6	

注：F1 表示“1”型浮阀；

Q 表示“轻阀”；

Z 表示“重阀”；

2、3、4 分别表示浮阀所适用的塔盘板厚度为 2mm、3mm、4mm；

A 表示浮阀的材质为 0Cr13；

B 表示浮阀的材质为 0Cr18Ni9；

C 表示浮阀的材质为 0Cr17Ni12Mo2。

片关闭阀孔时，使阀片与塔板保留一较小的间隙，即最小开度为 2.5mm，使气量较小时，阀片虽不浮起，气体仍能由此进入液层鼓泡，避免了阀件启闭不稳产生的脉动现象。同时，小定距片保证了阀片与塔板成点接触，避免阀片粘在塔板上无法浮起。气量较大时，阀片平稳上升，直至阀腿钩住塔板，为最大开度，最大开度见表 4-10。阀片四周向下倾斜，迫使气流以略向下的方向吹入液层，四周的锐边加强了气体进入液层的湍动，有利于气液传质。

4.5.2.2　F1 型浮阀的排列

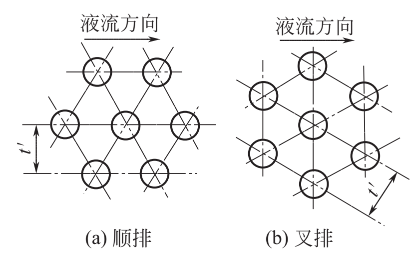


图 4-45　浮阀排列形式

浮阀在塔板开孔区内的排列有正三角形与等腰三角形两种方式，按照阀孔中心连线与液流方向的关系，又有顺排与叉排之分，如图 4-45 所示。叉排时，相邻两阀中吹出的气流搅拌液层的作用更显著，气液接触效果较好，故一般情况下均采用叉排方式。对于整块式塔板，多采用正三角形叉排，孔心距为 75～125mm；而对于分块式塔板，宜采用等腰三角形叉排，此时常把同一排的阀孔中心距 t 定为 75mm，而相邻两排的距离 t' 可取为 65mm、80mm、100mm 等几种尺寸，必要时可作调整。浮阀塔的开孔率一般为 4%～15%。

从开孔区阀孔排列的几何关系可知，同一排阀孔的中心距 t 大致符合以下关系。

等边三角形排列时

$$t=d_o\sqrt{\frac{0.907A_a}{A_o}}$$

等腰三角形排列时

$$t=\frac{A_a}{nt'} \tag{4-73}$$

式中　n——每层塔板的阀孔数；

t——孔心距，m；

t'——排间距，m；

A_a——开孔区面积，m^2；

A_o——阀孔总面积，m^2；

d_o——阀孔直径，m。

根据工业生产的数据，F1 型浮阀，当板上所有浮阀刚刚全开时，F_o 的数值在 9～12，设计时可在此范围内选择适宜的 F_o，再用式(4-50) 计算阀孔气速，即

$$u_o=F_o/\sqrt{\rho_v}$$

4.5.2.3　塔板压降

采用加和模型　$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1+\Delta p_g \tag{4-74}$$

阀全开前　$$\Delta p_c=19.9g\mu_o^{0.175} \tag{4-75}$$

阀全开后　$$\Delta p_c=5.34\rho_v g\frac{\mu_o^2}{2} \tag{4-76}$$

4.5.2.4　设计计算示例[29]

采用 F1 型浮阀在常压下分离苯-甲苯混合物，平均工艺参数如下：液相流量 $L_s=0.0056m^3/s$，气相流量 $V_s=1.61m^3/s$，液相密度 $\rho_L=875kg/m^3$，气相密度 $\rho_v=2.78kg/m^3$，液相表面张力 $\sigma=20.3mN/m$。试对该塔板的工艺尺寸进行设计计算。

（1）塔径计算

参考表4-1，表4-2，初选板间距 $H_T=0.45\text{m}$，考虑常压操作，取板上清液层高度 $h_L=0.07\text{m}$，故 $H_T-h_L=0.45-0.07=0.38\text{m}$。计算Smith图（图4-5）中横坐标的数值。

$$\frac{L_s}{V_s}\sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_v}}=\frac{0.0056}{1.61}\sqrt{\frac{875}{2.78}}=0.0617$$

查Smith图，得 $C_{0.02}=0.08$

因物系的表面张力 $\sigma=20.3\text{mN/m}$，很接近20mN/m即（0.02N/m），故无需较正，即

$$C_\sigma=C_{0.02}=0.08$$

则由式(4-3）可得

$$u_{G,\max}=C_\sigma\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_v}{\rho_V}}=0.08\sqrt{\frac{875-2.78}{2.78}}\text{m/s}=1.417\text{m/s}$$

取安全系数为0.6，则空塔气速为

$$u=0.6u_{G,\max}=0.6\times1.417\text{m/s}=0.85\text{m/s}$$

塔径为 $$D=\sqrt{\frac{V_s}{0.785u}}=\sqrt{\frac{1.61}{0.785\times0.85}}\text{m}=1.553\text{m}$$

按塔径系列标准圆整为

$$D=1.6\text{m}$$

则塔截面积　$A_T=0.785D^2=0.785\times1.6^2\text{m}^2=2.01\text{m}^2$

空塔气速　$u=V_s/A_T=1.61/2.01\text{m/s}=0.801\text{m/s}$

（2）溢流区设计

塔径小于2m选用单溢流

① 堰长 $l_w=(0.6\sim0.8)D$，取为0.66，即

$$l_w=0.66\times1.6\text{m}=1.056\text{m}$$

按式(4-10）计算，$i=\frac{L_h}{l_w}=\frac{0.0056\times3600}{1.056}\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m})=19.09\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{m})$，选弓形降液管，平堰，不设内堰。

② 堰高 h_w

$$h_w=h_L-h_{ow}$$

堰上液层高度 h_{ow} 可按式(4-12）计算，即

$$h_{ow}=0.00284E\left(\frac{L_h}{l_w}\right)^{2/3}，近似取E=1$$

则 $$h_{ow}=0.00284\times\left(\frac{0.0056\times3600}{1.056}\right)^{2/3}\text{m}\doteq0.02\text{m}$$

则 $$h_w=h_L-h_{ow}=(0.07-0.02)\text{m}=0.05\text{m}$$

③ 降液管底隙高度 h_o，底部液封高度为10mm，则

$$(0.05-0.01)\text{m}=0.04\text{m}$$

流体流经降液管底部的流速 u'_d 为

$$u'_d=\frac{L_s}{l_wh_o}=\frac{0.0056}{1.056\times0.04}\text{m/s}=0.13\text{m/s}$$

该速度在0.07～0.25m/s，认为适宜，一般这样设计的 h_o 在保证板上液封的前提下不会

造成降液管阻力过大。

④ 弓形降液管宽度 w_d 和面积 A_f

$$w_d=\frac{D}{2}-\frac{l_w}{2}\text{ctg}[\sin^{-1}(l_w/D)]$$

$$=\left\{\frac{1.2}{2}-\frac{0.794}{2}\text{ctg}\left[\sin^{-1}\left(\frac{0.794}{1.2}\right)\right]\right\}\text{m}=0.199\text{m}$$

$$A_f=\frac{1}{4}D^2\sin^{-1}\left(\frac{l_w}{D}\right)-\frac{1}{4}l_w\sqrt{D^2-l_w^2}$$

$$=\left[\frac{1}{4}\times1.2^2\times\sin^{-1}\left(\frac{0.794}{1.2}\right)-\frac{1}{4}\times0.794\sqrt{1.2^2-0.794^2}\right]\text{m}^2$$

$$=0.144\text{m}^2$$

校验液体在降液管内停留时间 τ

$$\tau=\frac{A_fH_T}{L_s}=\frac{0.145\times0.45}{0.0056}=11.65\text{s}>3\sim5\text{s}$$

故降液管尺寸设计符合要求。

(3) 开孔区设计

取阀孔动能因子 $F_o=10$，用式(4-50) 求孔速 u_o，$u_o=\frac{F_o}{\sqrt{\rho_v}}=\frac{10}{\sqrt{2.78}}\text{m/s}=5.99\text{m/s}$

则每层塔板上的阀孔数 N 可由下式求得

$$N=\frac{V_s}{0.785d_o^2u_o}=838\frac{V_s}{u_o}=838\times\frac{1.61}{5.99}\doteq225$$

取边缘区宽度 $W_c=0.06\text{m}$，安定区宽度 $W_s=W'_s=0.10\text{m}$，则开孔区面积 A_a 可求出。

设：

$$r=D/2-W_c=\left(\frac{1.6}{2}-0.06\right)\text{m}=0.74\text{m}$$

$$x=D/2-(W_d+W_s)=\left[\frac{1.6}{2}-(0.199+0.10)\right]\text{m}=0.501\text{m}$$

$$A_a=2\left[x\sqrt{r^2-x^2}+r^2\sin^{-1}\frac{x}{r}\right]$$

$$=2\left[0.501\times\sqrt{0.74^2-0.501^2}+0.74^2\times\sin^{-1}\left(\frac{0.501}{0.74}\right)\right]\text{m}^2$$

$$=1.36\text{m}^2$$

浮阀排列方式采用等腰三角形叉排。取同一横排的孔心距 $t=0.075\text{m}$，则可按式(4-73) 估算排间距 t'

$$t'=\frac{A_a}{Nt}=\frac{1.36}{255\times0.075}=0.08\text{m}=80\text{mm}$$

考虑到塔的直径较大，必须采用分块式塔板，而分块式塔板的支承与搭接需要占去一部分开孔区面积，因此排间距应小于 80mm，取 $t'=65\text{mm}=0.065\text{m}$。按 $t=75\text{mm}$，$t'=65\text{mm}$ 以等腰三角形叉排方式作图，见图 4-46，排得阀孔数为 228 个。

按 $N=228$ 重新核算孔速及阀孔动能因子

$$u_o=\frac{V_s}{0.785d_o^2N}=\frac{1.61}{0.785\times0.039^2\times228}\text{m/s}=5.91\text{m/s}$$

$$F_o=u_o\sqrt{\rho_v}=5.91\times\sqrt{2.78}=9.85$$

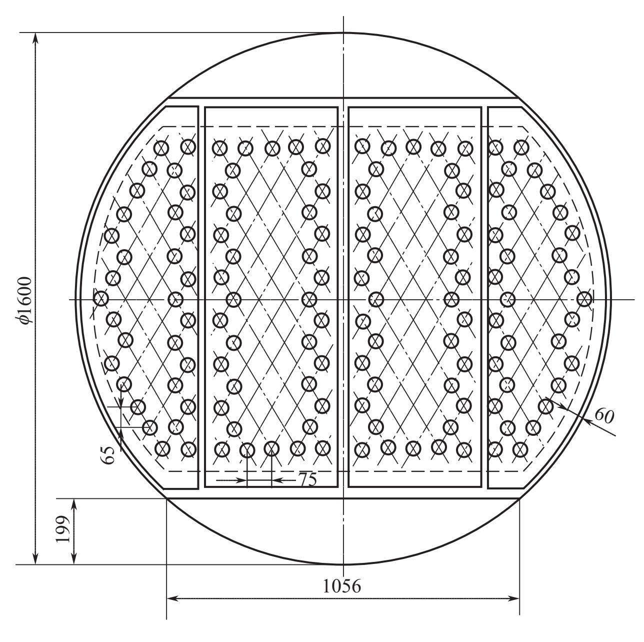


图 4-46　阀孔布置

阀孔动能因子变化不大，仍在 9～12 范围内。塔板开孔率 $\varphi=\frac{u}{u_o}=\frac{0.801}{5.91}=13.55\%$。

（4）流体力学校核

① 根据式(4-17）计算气相压降。

a. 干板阻力 Δp_c

阀全开，按式(4-75)，计算干板阻力

$$\Delta p_c=19.9gu_o^{0.175}=19.9\times9.81\times5.91^{0.175}\text{Pa}$$
$$=266.4\text{Pa}$$

b. 板上液层的阻力 Δp_1，对于苯-甲苯物系，可取充气系数 $\beta=0.5$，依式(4-21)、式(4-24)，

$$\Delta p_1=g\rho_L h_1=g\rho_L\beta(h_{ow}+h_w)=9.81\times875\times0.5\times0.07\text{Pa}$$
$$=300.4\text{Pa}$$

c. 板上液体表面张力引起的压降 Δp_σ 甚小，将其略去。

∴　气体通过一层塔板的压降 Δp 为

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1=(266.4+300.4)\text{Pa}=566.8\text{Pa}$$

② 漏液的验算。前已求得操作条件下阀孔动能因子 $F_o=9.85>5\sim6$，不会发生严重漏液现象。

③ 液泛的验算。为了避免液泛，要求控制降液管内清液层高度 $H_d\leqslant\phi(H_T+h_w)$，$H_d$ 可用式(4-39）计算，即

$$H_d=h_p+h_d+h_L+h_\sigma$$

a. h_p——气体通过一层塔板的压降所相当的液柱高度，前已算出 $\Delta p=566.8\text{Pa}$，

$$h_p=\frac{566.8}{9.81\times875}\text{m}=0.066\text{m 液柱}$$

b. h_d——液体通过降液管的压头损失。因不设内堰，故按式(4-28）计算

$$h_d=0.153\left(\frac{L_s}{l_w h_o}\right)^2=0.153\left(\frac{0.0056}{1.056\times0.04}\right)^2\text{m}=0.00269\text{m}$$

c. h_L——板上清液层高

$$h_L=0.070\text{m}，略去\ h_\sigma$$

所以，$H_d=0.066+0.00269+0.070\doteq0.139\text{m}$

取 $\phi=0.5$，则 $\phi(H_T+h_w)=0.5(0.45+0.05)=0.25$

可见　　$H_d<\phi(H_T+h_w)$，符合防止液泛的要求。

④ 液沫夹带。按式(4-59)、式(4-60) 计算泛点率，即

$$F_1=\frac{V_s\sqrt{\dfrac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}}+1.36L_sZ_l}{KC_FA_b}$$

$$F_1=\frac{V_s\sqrt{\dfrac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}}}{0.78KC_FA_T}$$

板上液相流程长 $Z_l=D-2W_d=1.6-2\times0.199=1.202\text{m}$

板上液流面积 $A_b=A_T-2A_f=2.01-2\times0.144=1.722\text{m}$

按表 4-9，苯-甲苯按正常系统取物性系数 $K=1.0$，又查图 4-31 泛点负荷因子 $C_F=0.126$，将以上数值代入上式，得

$$F_1=\frac{1.61\sqrt{\dfrac{2.78}{875-2.78}}+1.36\times0.0056\times1.202}{1.0\times0.126\times1.722}\times100\%=46.1\%$$

$$F_1=\frac{1.61\sqrt{\dfrac{2.78}{875-2.78}}}{0.78\times1.0\times0.126\times2.01}=46\%$$

对于大塔，为避免过量液沫夹带，一般控制泛点率不超过 80%，根据式(4-59) 及式(4-60) 算出的泛点率均在 80%以下，所以，液沫夹带能满足要求。

(5) 塔板负荷性能图

① 液沫夹带上限线。按泛点率等于 80%，计算 V_s-L_s 的关系，即

$$\frac{V_s\sqrt{\dfrac{2.78}{875-2.78}}+1.36L_s\times1.202}{1.0\times0.126\times1.722}=0.80$$

整理得

$$0.0565V_s+1.635L_s=0.1734$$

或
$$V_s=3.07-28.09L_s$$

在操作范围内取若干 L_s 值，按上式算相应的 V_s 值，标绘于图 4-47，见液沫夹带上限线①。

② 液泛线。由式(4-67) 和式(4-39) 得液泛关系式

$$\phi(H_T+h_w)\geqslant h_p+h_d+h_w+h_{ow}$$

即
$$\phi(H_T+h_w)\geqslant h_c+h_l+h_\sigma+h_d+h_w+h_{ow}$$

忽略 h_σ 将式(4-75)、式(4-24)、式(4-40)、式(4-12) 分别代入上式得

$$\phi(H_T+h_w)=5.34\frac{\rho_v}{\rho_L}\cdot\frac{u_o^2}{2g}+0.153\left(\frac{L_s}{l_w h_o}\right)^2+(1+\beta)\left[h_w+0.00284E\left(\frac{3600L_s}{l_w}\right)^{2/3}\right]$$

该式可简化为 V_s 与 L_s 的关系式

$$aV_s{}^2=b-cL_s{}^2-dL_s^{2/3}$$

式中 $a=1.91\times10^5\ \dfrac{\rho_v}{\rho_L N^2}=1.91\times10^5\cdot\dfrac{2.78}{875\times228^2}=0.01167$；

$b=\phi(H_T+h_w)-(1+\beta)h_w=0.5(0.45+0.05)-(1+0.5)0.05=0.175$；

$c=\dfrac{0.153}{l_w^2 h_o^2}=\dfrac{0.153}{1.056^2\times0.04^2}=85.75$；

$d=(1+\beta)E\cdot\dfrac{0.667}{l_w{}^{2/3}}=(1+0.5)\times1\times\dfrac{0.667}{1.056^{2/3}}=0.965$（近似取 $E=1$）。

则 $$0.01167V_s^2=0.175-85.75L_s^2-0.965L_s^{2/3}$$

或 $$V_s^2=15.0-7348L_s^2-82.69L_s^{2/3}$$

标绘相应的 L_s、V_s 值得出液泛线②（图 4-47）。

③ 液相负荷上限线。由式(4-9) 得

$$L_s=\frac{A_f H_T}{\tau}$$

取液体在降液管内停留时间 τ 的下限为 5s 则有

$$L_{s,\max}=\frac{0.145\times0.45}{5}=0.013\text{m}^3/\text{s}$$

可在图 4-47 上得一液体负荷上限线③。

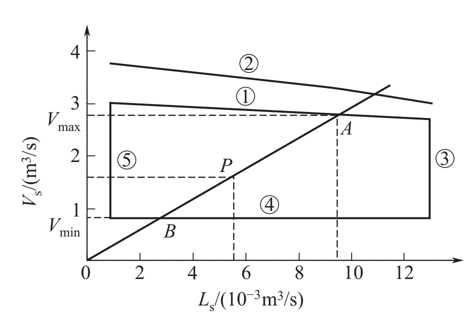


图 4-47 负荷性能

④ 气相负荷下限线。以 $F_o=5$ 作为气相最小负荷的标准，则从式(4-38) 得

$$u_o=\frac{5}{\sqrt{\rho_V}} \tag{4-50}$$

$$V_{s,\min}=0.785\times d_o^2 N\cdot\frac{5}{\sqrt{\rho_V}}$$

$$=0.785\times0.039^2\times228\times\frac{5}{\sqrt{2.78}}$$

$$=0.817\text{m}^3/\text{s}$$

由此可在图 4-47 上得气相负荷下限线④。

⑤ 液相负荷下限线。取堰上液流高度 h_{ow} 为 6mm，按式(4-12) 进行计算，即

$$0.006=0.00284\left(\frac{3600L_s}{0.42}\right)^{0.667}$$

解得 $L_{s,\min}=0.000358\text{m}^3/\text{s}$

在图 4-47 上得液相负荷下限线⑤。

⑥ 由负荷性能图上可以看出，该塔的气相负荷完全由液沫夹带控制。

根据已知的工艺条件，$L_s=0.0056\text{m}^3/\text{s}$，$V_s=1.61\text{m}^3/\text{s}$ 在图 4-47 上作出操作点（设计点）P，该点处在适宜操作区的适中位置。

过 $0P$ 作一条直线，交负荷性能图于 A、B 两点，由此可确定气相负荷上限 $V_{\max}=$

2.8m^3/s，气相负荷下限 $V_{\min}$＝0.817m^3/s，所以

$$操作弹性=\frac{2.8}{0.817}=3.43$$

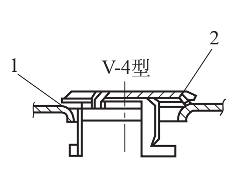
现将计算结果列于表 4-11 中。

表 4-11　浮阀塔板工艺设计示例计算结果

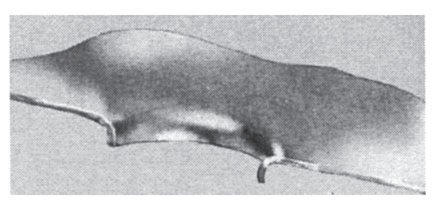
序　号	项　目	单　位	数　值	备　注
1	塔径 D	m	1.60	
2	板间距 H_T	m	0.45	
3	塔板型式	—	单溢流	分块式塔板
4	空塔气速 u	m/s	0.801	
5	堰长 l_w	m	1.056	
6	堰高 h_w	m	0.05	
7	板上清液层高 h_L	m	0.07	
8	降液管底隙高度 h_o	m	0.04	
9	浮阀数 N	个	228	等腰三角形叉排
10	阀孔气速 u_o	m/s	5.91	
11	阀孔动能因子 F_o	—	9.85	
12	临界阀孔气速 u_{oc}	m/s	6.0	
13	孔心距 t	m	0.075	指同一横排的孔心距
14	排间距 t'	m	0.065	指相邻两横排中心线距离
15	单板压降 Δp_p	Pa	567	
16	液体在降液管内停留时间 τ	s	11.7	
17	降液管内清液层高 H_d	m	0.139	
18	泛点率	%	46.2	
19	气相负荷上限 $V_{s,\max}$	m^3/s	2.8	雾沫夹带控制
20	气相负荷下限 $V_{s,\min}$	m^3/s	0.817	漏液控制
21	操作弹性	—	3.43	

4.5.3　V-4 型浮阀

V-4 型浮阀（见图 4-48）将塔板上的阀孔冲成向下弯曲的文丘里型［见图 4-48(b)］，以减小气流通过阀孔的阻力。相应地其阀腿长度也要增加，以保持必要的浮阀开度。V-4 型浮阀只有轻阀一种，其余结构尺寸与 F1 型浮阀相同。V-4 型浮阀主要适用于减压系统，为了便于加工，塔板材料采用碳钢时厚度为 3mm，不锈钢时为 2mm。



(a) V-4型浮阀结构


(b) V-4型文丘里型阀孔

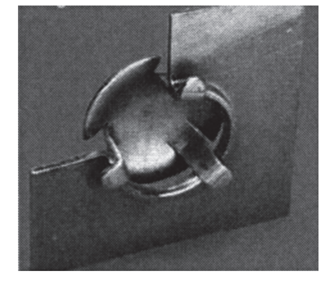

(c) V-4型浮阀塔板

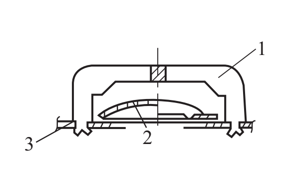
图 4-48　V-4 型浮阀

1—阀孔为文丘里型；2—只有一种轻阀（25g）

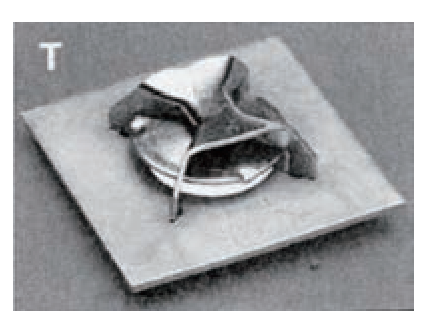
4.5.4　十字架形浮阀

国外也常称为 T 形浮阀，见图 4-49，由无阀腿的阀片及具有四只脚的十字形固定架构成，

阀片制成碟形以增加阀片的稳定性，固定架的脚是固定在塔板上的，对阀片起定位和导向作用。塔板上的阀孔有平孔、文丘里型两种，平孔直径为39mm，文丘里孔直径为36mm，阀片直径为50mm，其边缘有三个小凸起，以使浮阀关闭时与塔保持1.5mm的最小开度，适合于处理污垢较多的物料。阀片的最大开度为8mm。阀片多用不锈钢制成，分轻（23g）、重（31g）两种，或轻、重两种共用。将轻、重阀与堰平行交替排列，当气体负荷达最大负荷的20%～30%时，轻阀开启，达最大负荷的50%～70%时，重阀也开启。这种轻、重阀共用的情况，使塔板的操作弹性明显增大，并能始终保持气、液间的良好接触。减压操作时，应选用轻阀和文丘里型阀孔的塔板结构。



(a) 十字架形浮阀结构



(b) 十字架形浮阀塔板

图 4-49 十字架形浮阀

1—十字固定架；2—浮动阀片；3—阀孔

4.5.5 Nutter 浮阀

1963 年 Nutter 浮阀问世，图 4-50 是几经改进后的 BDH 和 BDP 两种规格的 Nutter 浮阀，21 世纪 Nutter 公司被苏尔寿化工收购，目前 Nutter 浮阀为苏尔寿公司产品。

Nutter 浮阀，为条形浮阀，在塔板上开有长方形阀孔，覆以长方形浮阀构成，同 F1 圆形浮阀一样，在阀周冲两个向下的小凸起作为最低限位，最小开度为 2.5mm，用阀脚勾住塔板，阀腿高度作为最大开度。

Nutter 浮阀尺寸如下：

BDH 64mm×22mm，BDP 125mm×22mm，有四种阀重，五种阀高，根据体系腐蚀情况及操作弹性要求选定。采用 T 形排布，见图 4-51。

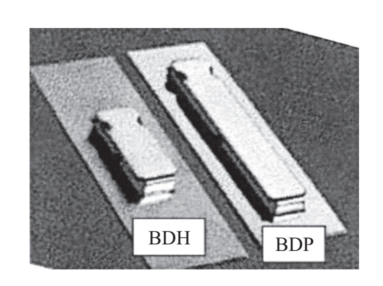


图 4-50 Nutter 浮阀

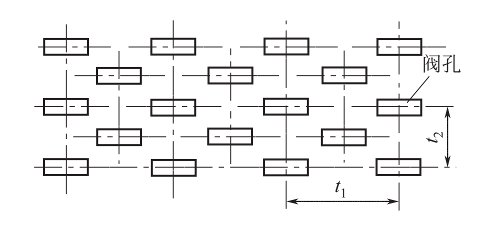


图 4-51 T 形排布

一般 Nutter 浮阀塔板压降在 3.8～7.6mmHg。

4.5.6 导向组合浮阀

这是国内经过几十年的不断研究、应用，在早期 Nutter 条阀的基础上经多次改进自主研发而来。与 F1 型浮阀塔板相比，组合导向浮阀塔板在提高生产能力的同时，也可使效率提

高、阻力降低、操作弹性增大，因此具有优良的综合性能。成为目前国内应用很广的浮阀之一。

国内拥有这类组合浮阀专利的有：华东理工大学、天津大学、还有一些个人等，各家在浮阀结构尺寸上稍有差异，但在整体塔板设计合理的前提下，它们的性能接近，应用者需对各家导向浮阀细小的结构尺寸差异加以注意。其中华东理工大学对导向组合浮阀研究应用最多最广，设计方法也比较完善，本小节主要介绍华东理工大学专利导向组合浮阀的性能，同类阀板可以借鉴。

4.5.6.1　导向组合条阀结构特点

导向组合条阀，在塔板上开有矩形和梯形两种阀孔，分别置以矩形和梯形浮阀，两侧为阀腿，见图 4-52，其中矩形浮阀上开有一个（称 A 型）或两个（称 B 型）导向孔，见图 4-53，梯形浮阀上只开一个导向孔，其开口方向与液体流动方向一致，见图 4-52(b)。

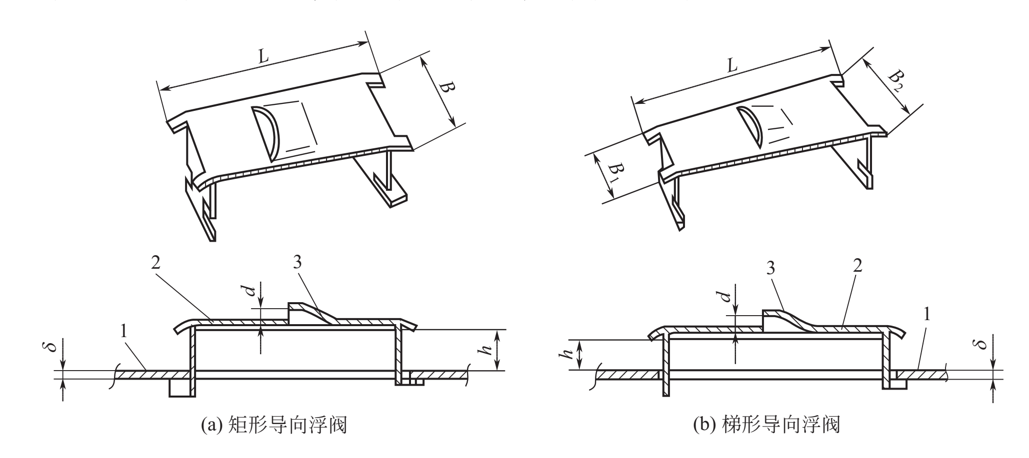


图 4-52　矩形导向浮阀和梯形导向浮阀

1—阀孔板；2—阀盖；3—导向孔

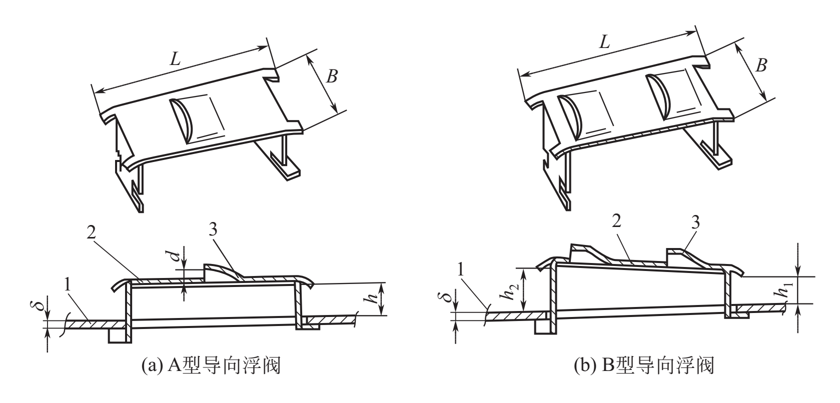


图 4-53　矩形导向浮阀 A 型和 B 型

1—阀孔板；2—阀盖；3—导向孔

导向组合浮阀塔板较早期 Nutter 浮阀塔板的改进点及改进目的如下：

① 阀片上增开导向孔，目的是改善板上气液接触状态和减小液面梯度，提高塔板效率，增大操作弹性范围，见图 4-42，同时也保证阀片关闭时的最小开度；

② 阀片更宽，且向下一个角度，迫使气体在液层中时间延长，气液接触充分，离开液层时气速衰减，减少雾沫夹带，提高塔板效率；

③ B 型导向阀采用前后阀腿升程不同，减小液面梯度，见图 4-18(a)；

④ 改进浮阀形状，开发梯形导向浮阀，减小液面梯度，见图 4-18(a)；

⑤ 多种组合排列，减小液面梯度和尽量消除或减小塔板上液流滞留区，见图 4-18(a)，图 4-19(a)。

4.5.6.2 导向组合浮阀塔板组合方式

导向组合浮阀塔板有两种组合方式。第一种是矩形导向（A 型）浮阀和梯形导向浮阀按适当比例组合而成，这种组合导向浮阀塔板的排布特点如下。

① 塔板上以一定的配比分布矩形（A 型）导向浮阀和梯形导向浮阀，梯形导向浮阀与塔板上的浮阀总数之比，称为组合配比，简称配比，以 K 表示。当液流强度较大或液体流路较长时，K 值适当增大，反之，K 值适当减小，以适应消除塔板上的液面梯度的需要。

② 相对塔板两侧的弓形区与塔板上的中央区，弓形区内梯形导向浮阀所占比例较大，以满足消除塔板上液体滞止区的需要。

③ 当塔内部分塔板的液流强度较大，或部分塔板的液流强度较小（例如炼厂常压塔和催化分馏塔），可采用不同的组合配比以适应不同的需要。

第二种组合方式，也称为 B 型组合，在塔板上，浮阀均为矩形，A 型和 B 型导向浮阀按适当的比例组合。A 型导向浮阀上设有一个导向孔，浮阀全张后，浮阀的前端和后端最大升程相同，阀盖与阀孔板基本平行。B 型导向浮阀上设有两个导向孔，并且前端的阀腿较长，浮阀全张开后，阀盖与水平方向成一个适当的仰角。在操作中，除了从 B 型导向浮阀的导向孔流出的气体推动塔板上的液体流动之外，从浮阀两侧流出的气体，还存在一个向前的分力。与 A 型导向浮阀相比，B 型导向浮阀对塔板上液体的推动力明显增大，其功能与梯形导向浮阀相同。这种（B 型）组合导向浮阀塔板的排布特点如下。

① 塔板上以一定的配比分布 A 型导向浮阀和 B 型导向浮阀，塔板上 B 型导向浮阀数与塔板上的浮阀总数之比，称为组合配比，简称配比，以 K 表示。当液流强度较大或液体流路较长时，K 值适当增大，反之，K 值适当减小，以适应消除塔板上的液面梯度的需要。

② 相对塔板两侧的弓形区与塔板上的中央区，弓形区内 B 型导向浮阀所占比例较大，以满足消除塔板上的液体滞止区的需要。

③ 当塔内部分塔板的液流强度较大，或部分塔板的液流强度较小时（例如炼厂常压塔和催化分馏塔），可采用不同的组合配比以适应不同的需要。

实践证明，两种组合的导向浮阀塔板，其操作性能基本相同，但第二种导向组合浮阀的阀孔均为矩形，加工制造、安装都更为方便一些而更受用户欢迎。

4.5.6.3 组合导向浮阀塔盘的结构及水力学性能计算

国内外对 F1 型浮阀塔板性能研究及设计模型开发最为完善，组合导向浮阀塔板通过与 F1 塔板的对比试验，获得试验数据，回归得到模型中响应的专用参数和极限范围。

组合导向浮阀塔板与 F1 浮阀塔板的水力学性能对比试验及结果如下：

（1）试验方法及条件

采用空气-水系统。实验塔塔径 1600mm×400mm，对比测试矩形导向（B 型）浮阀与 F1 浮阀；实验塔塔径 600mm×250mm，对比测试梯形导向浮阀与 F1 浮阀。

出口堰高 25～50mm，液流强度 10～15$m^3/(m \cdot h)$，空塔动能因子 0.5～3.2$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$。

（2）水力学性能试验结论

压降：压降可降低 15％～20％，见图 4-54，图 4-55。

处理能力：气相负荷提高了10%～20%，见图4-56，图4-57。

泄漏：泄漏率可降低1/3左右，见图4-58，图4-59。

塔板板效：CO_2 吸收效率有所提高，见图4-60。

操作弹性：气相范围加宽，见图4-61。

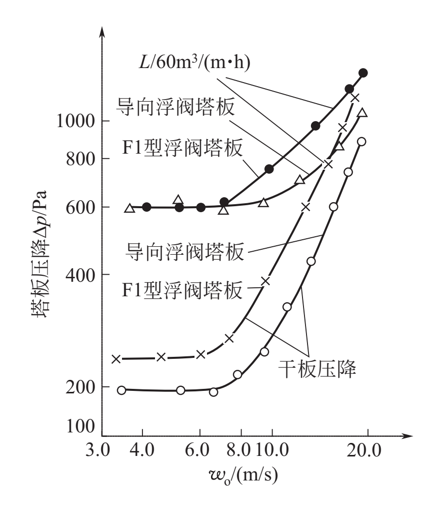


图4-54　压降比较

H_T=600mm；h_w=30mm；

φ=12.3%，L=60m^3/(m·h)

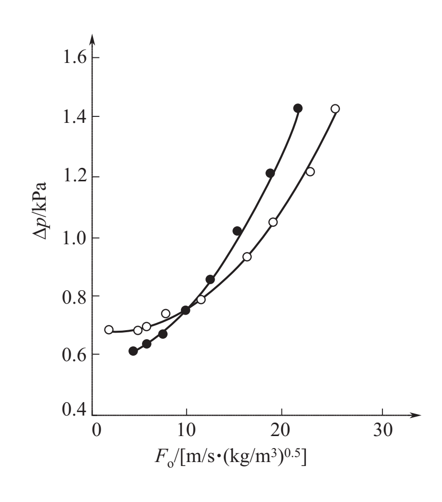


图4-55　总板压降比较

○导向梯形浮阀；●F1型浮阀

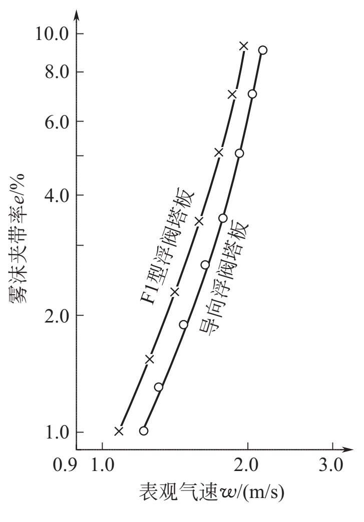


图4-56　雾沫夹带比较

H_T=600mm；h_w=30mm；

φ=12.3%，L=60m^3/(m·h)

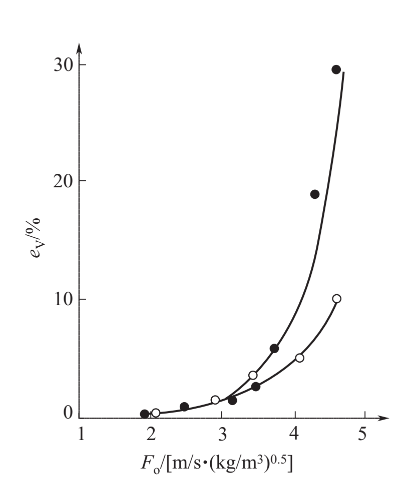


图4-57　雾沫夹带量比较

○导向梯形浮阀；●F1型浮阀

（3）导向浮阀的阀孔临界气速测定

浮阀型塔板，均有一个阀孔临界气速，即当塔板上所有的浮阀刚好全开时，相应的阀孔气速、阀重、浮阀的最大升程、出口堰高、液流强度及气液密度等，均对阀孔临界气速有一定的影响。在阀孔临界气速附近，塔板处于最佳操作状态，因此，在浮阀型塔板的设计中，通常借助阀孔临界气速确定塔板的开孔率。

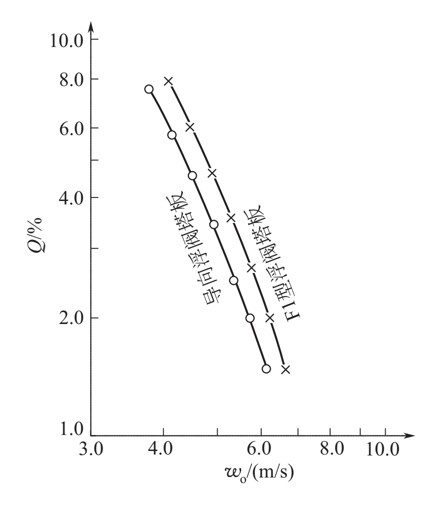


图 4-58　塔板液体泄漏率的比较

$h_w=30mm$；$\varphi=12.3\%$，$L=60m^3/(m\cdot h)$

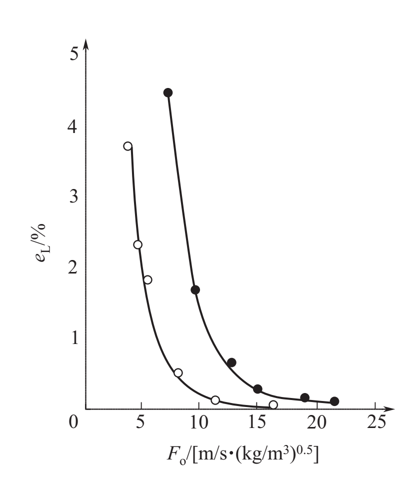


图 4-59　塔板漏液量比较

○导向梯形浮阀；●F1 型浮阀

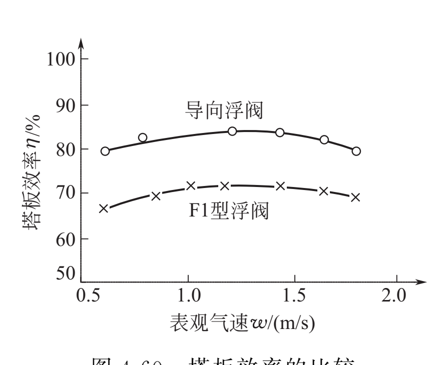


图 4-60　塔板效率的比较

$\varphi=12.3\%$，$h_w=50mm$，$L=30m^3/(m\cdot h)$

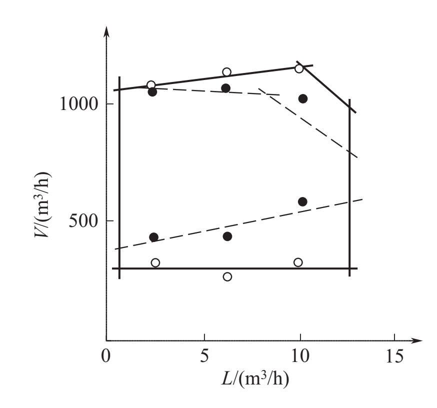


图 4-61　塔板负荷性能比较

○导向梯形浮阀；●F1 型浮阀

华东理工大学，在空气-水物系，测得了其导向浮阀塔板的阀孔临界动能因子，列于表 4-12。

表 4-12　导向浮阀塔板的阀孔临界动能因子 F_{oc}

h_w/mm	液流强度 $L/[m^3/(m^2\cdot h)]$							
	5	10	20	30	45	60	80	100
30	8.54	9.0	9.51	10.05	10.62	11.07	11.56	12.0
40	8.85	9.36	9.86	10.46	11.06	11.50	12.0	12.38
50	9.2	9.69	10.30	10.81	11.5	11.94	12.45	12.82
70	10.24	10.63	10.95	11.50	11.94	12.32	12.87	13.25

表 4-12 所列数据，浮阀升程高度 $h=12mm$。若 $h=13mm$ 或 $h=14mm$，表中 F_{oc}需分别乘以 1.04 或 1.08。如果实际物系的气液两相密度差与空气-水系统的两相密度差有明显偏差，需要对实际物系的动能因子进行校正：

$$F_{oc}=F'_{oc}\sqrt{\frac{1000}{\Delta\rho}}=u_{oc}\sqrt{\rho_G}\sqrt{\frac{1000}{\Delta\rho}} \tag{4-77}$$

从而可得：
$$u_{oc}=\frac{F_{oc}}{\sqrt{\rho}}\sqrt{\frac{\Delta\rho}{1000}} \tag{4-78}$$

式中 F_{oc}——阀孔临界动能因子，$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$；

F'_{oc}——校正前的阀孔临界动能因子，$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$；

u_{oc}——阀孔临界气速，m/s；

$\Delta\rho$——液相与气相的密度差，kg/m^3。

(4) 塔板开孔率

在设计能力下，阀孔操作气速通常略大于阀孔临界气速，以确保塔板上的浮阀全部张开，阀孔操作气速 u_{op}一般可取

$$u_{op}=(1.0\sim1.1)u_{oc} \tag{4-79}$$

塔板开孔率为

$$\varphi=u/u_{op} \tag{4-80}$$

式中 φ——以塔截面积为基准的塔板开孔率；

u——空塔气速，m/s。

塔板上的导向浮阀数为：

$$N=\frac{\pi}{4}D^2\varphi/f_0 \tag{4-81}$$

式中 N——塔板上的导向浮阀数；

D——塔径，m；

f_0——一个阀孔的开孔面积，m^2。

(5) 压降、雾沫夹带、泄漏模型回归

在 600mm×250mm 冷模上对图 4-46 所示导向梯形浮阀进行了流体力学试验，得出

干板压降 Δp_c，Pa

$$\Delta p_c=247.8-17.9F_o+1.63F_o^2 \tag{4-82}$$

总板压降 Δp，Pa

$$\Delta p=32.4F_o^{0.445}i^{0.204}h_w^{0.387} \tag{4-83}$$

雾沫夹带率 e_V，kg/kg 气

$$e_V=0.0417i^{-0.295}h_w^{-0.412}\cdot\exp(0.533F_a^{1.16}) \tag{4-84}$$

泄漏率 e_L（漏液量/进液量）

$$e_L=0.672F_o^{-3.56}i^{0.027}h_w^{0.560} \tag{4-85}$$

式中 F_o——孔动能因子，$\frac{m}{s}\sqrt{kg/m^3}$；

h_w——堰高，mm；

F_a——以鼓泡面积计的动能因子，$\frac{m}{s}\sqrt{kg/m^3}$；

i——液流强度，$m^3/(m \cdot h)$。

实验条件为：$i=10\sim50m^3/(m \cdot h)$；$h_w=25\sim50mm$。

(6) 导向组合浮阀的排布

无论导向浮阀为矩形，还是梯形，为避免相邻浮阀间的气流对冲，塔板上的导向浮阀按 T 形排布，见图 4-62。

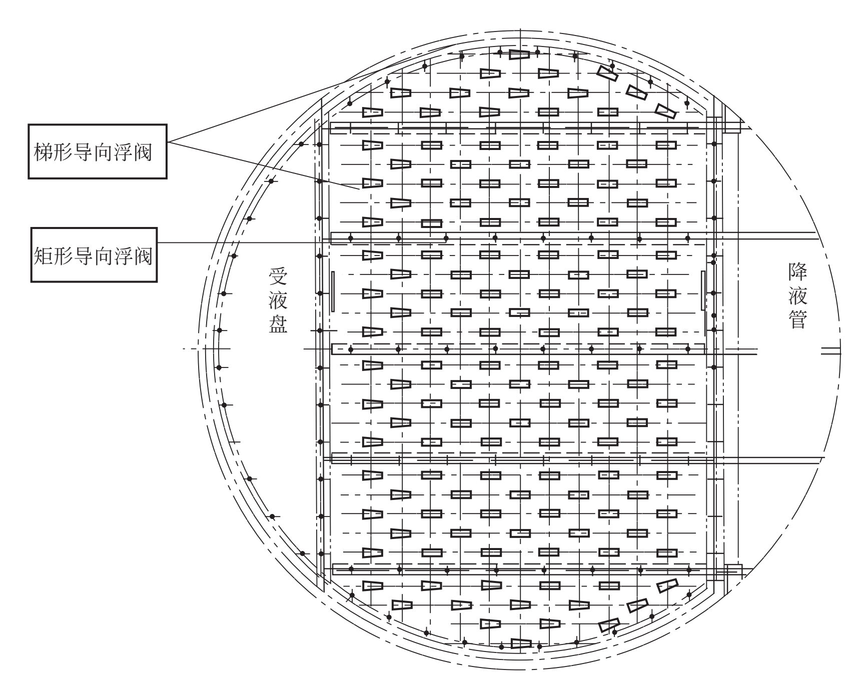
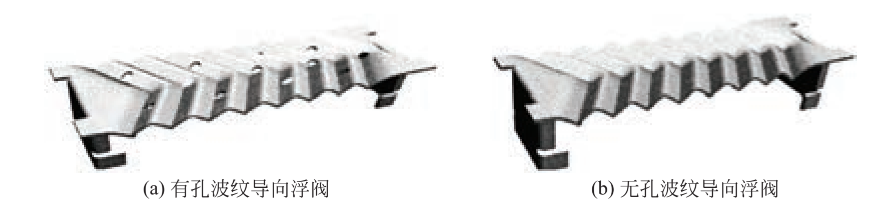


图 4-62　导向浮阀的排布

4.5.7　波纹导向组合浮阀塔板

波纹导向浮阀是华东理工大学近年来新开发的一种高效导向浮阀，有两种型号［图 4-63 (a)，(b)］，无孔波纹导向浮阀是波纹导向浮阀的基本型号，板上波纹的“V”形结构夹角为 120°，阀腿上增加了裙边以提高整个阀体的强度；有孔波纹导向浮阀是波纹导向浮阀的衍生型号。在波纹导向浮阀波纹的斜面上开有导向筛孔，孔的方向与液流方向一致，它的作用和导向浮阀的导向孔类似，浮阀及阀孔尺寸与其矩形导向浮阀及阀孔相同，塔板也是两种型号波纹导向浮阀按比例排布。



(a) 有孔波纹导向浮阀　　(b) 无孔波纹导向浮阀

图 4-63　波纹导向浮阀

波纹导向浮阀的开发思想及目的：

① 浮阀上波纹的“V”形起伏结构，使气体出阀孔时被分割成许多股小气流，改善气液接触状态，且增大气液接触比表面积，提高塔板传质效率；浮阀的波纹“V”形槽结构，使气体通过浮阀的阻力降低。

② 导向气流沿着和塔板成锐角的方向吹出，和液流方向成 60°的夹角，产生向前的推动力。此时气流对液体的作用力可分解为两个分力：一个分力垂直于液体流向，起到分散和均布液体的作用；另一个分力则平行于液流流向，具有向前推动作用，有利于克服液体滞流和返混现象，减小液面落差。

组合波纹导向浮阀塔板的排布特点：

① 所有波纹导向的开口方向和液流方向一致，从而沿波纹方向吹出的气流可以分解成垂直液流和平行液流向前的两个作用力。前者消除液面梯度，后者使液相充分湍流，增大气液相接触面积，提高传质效率。

② 塔板上有孔波纹导向和无孔波纹导向按一定的比例交错分布，避免导向气流相互对冲，减少冲撞引起的液滴飞溅，减小雾沫夹带，改善流体力学性能。

③ 塔板入口侧一般是带孔波纹导向浮阀，靠浮阀的导向孔来直接减小液面落差，减少塔板的泄漏，推动塔板液体的流动，使塔板液体更均匀的分布，提高传质效率。

④ 在滞流区斜向分布波纹导向浮阀，直接加大滞流区的液相推动力，加快液相流速，避免在该区域形成“返混”，影响传质效率。

4.5.8 ADV 微分浮阀塔板[30]

4.5.8.1 概述

20 世纪末，北京泽华化学工程有限公司对传统的 F1 型浮阀及常规塔板技术做了认真剖析，又在大量实验的基础上，对其加以改造、创新，研发出一代高性能浮阀塔板——ADV®（advanced dispersion valve）微分浮阀塔板（以下简称“ADV®塔板”）。

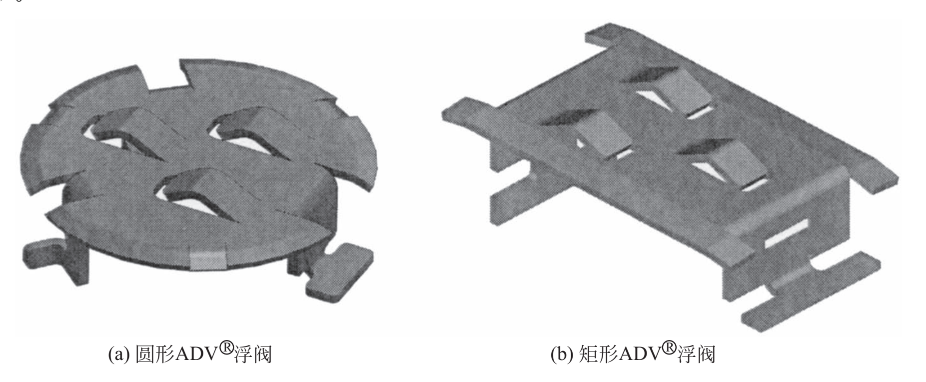
在国内，围绕 ADV®塔板技术，共有授权专利 13 项、注册商标 9 项；在大量实验的基础上，逐步形成了一套成熟的设计方法，在工业应用中积累了大量的工程经验。

ADV®塔板技术是从传质元件到塔板结构多方面优化的整体技术，中试和大量工业应用的结果表明，相对 F1 型浮阀常规塔板，ADV®塔板在提高生产能力的同时，也可使效率提高、阻力降低、操作弹性增大，具有优良的综合性能。

4.5.8.2 ADV®微分浮阀塔板的整体技术

（1）浮阀结构

ADV®塔板的浮阀有圆形和矩形两种［如图 4-64(a)、(b) 所示］。对于这两种不同形状的 ADV®浮阀，结构的优化主要有两个方面：一是在阀面上增加一个或几个切口，气流通过切口细碎分散，可消除传统浮阀顶部的传质盲区，见图 4-42(a)，从而提高塔板效率；切口气体分流可降低边缘气流的速度，有利于降低雾沫夹带，也减小压降、增大允许气速或处理能力；二是特殊的阀腿设计使浮阀具有一定的导向性，加上合理的排布，可在很大程度上减少返混和塔板上局部区域的液体滞流现象，使塔板上的液流分布比较均匀，从而提高塔板效率，见图 4-18(a)。



(a) 圆形ADV®浮阀　　(b) 矩形ADV®浮阀

图 4-64　ADV® 浮阀

（2）液体入口区结构

ADV®塔板在液体入口区设置鼓泡促进装置［见图 4-65(a)］。鼓泡促进装置的作用有三：

一是利于气流将从降液管流出的液体吹松，易于形成鼓泡；二是可防止或减少液体入口区漏液；三是促使气流分布得更加均匀。因此这种结构对改善分离效率、提高处理能力、增大操作弹性都有裨益，见图 4-18(a)。

(3) 降液管结构

降液管下部多折边，改变降液管出口的截面形状，以提高降液管的通过能力、增大塔板上鼓泡区的面积；在降液管液体出口处设置鼓泡促进器，改善液体的初始分布，从而使塔板的生产能力和分离效率提高，见图 4-19(a)。

(4) 阀孔结构

在 ADV®塔板上，独特设计的阀孔结构使圆形浮阀不能旋转，既保证了浮阀具有的导向性能，也避免了浮阀与阀孔之间因浮阀转动而发生的相互磨损，从而保证塔器设备的长周期正常运行。

(5) 塔板连接结构

ADV®塔板常使用铰接式塔板连接结构，见图 4-65(b)。此种结构，使整个塔板上浮阀均匀排布，同时增加塔板的开孔率，从而提高处理能力和分离效率。另外，由于安装更加方便，—可缩短安装施工周期。

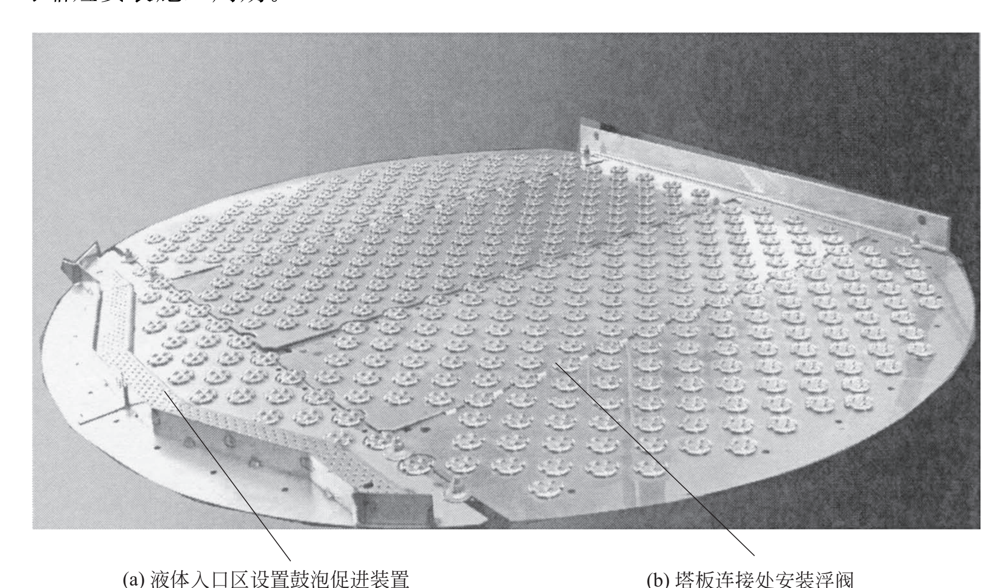


图 4-65　ADV®微分浮阀塔板的鼓泡促进装置和塔板连接结构

4.5.8.3　ADV®微分浮阀塔板的水力学性能及计算方法

国内外对 F1 型浮阀塔板性能研究及设计模型开发最为完善，ADV®塔板通过与 F1 塔板的对比试验，获得试验数据，回归得到模型中响应的专用参数和极限范围。

ADV®微分浮阀塔板与 F1 浮阀塔板的水力学性能对比试验及结果如下：

(1) 试验方法及条件

采用空气-水系统。实验塔塔径 1200mm，降液管面积占塔截面积 10%，塔板间距为 600mm、450mm，出口堰高 50mm、25mm，开孔率 2.75%～22%，液流强度 2.5～150m^3/(m・h)，空塔气速 0.5～3.5m/s。

在相同的试验条件下，先做 ADV®浮阀而后换成 F1 浮阀，测试塔板的水力学性能，并将测试的结果加以比较。

(2) 水力学性能试验结论

压降：ADV®塔板的压降可降低10%～20%[3]。见图4-66。

处理能力：气相负荷提高了10%～20%。见图4-67。

泄漏：泄漏率可降低20%以上。见图4-68。

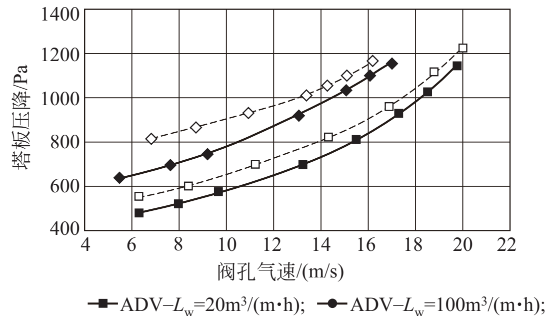


图4-66　ADV®微分浮阀塔板与F1浮阀塔板的压降

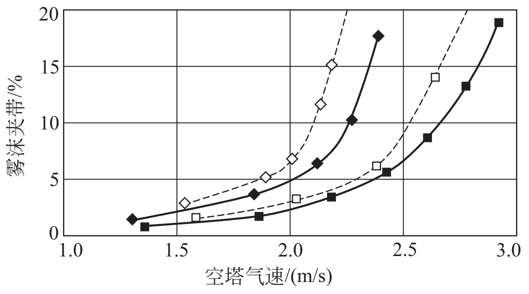


图4-67　ADV®微分浮阀塔板和F1浮阀板的雾沫夹带率

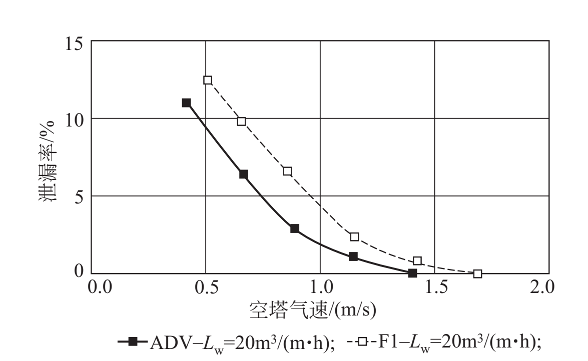


图4-68　ADV®微分浮阀塔板和F1浮阀塔板的泄漏率

4.5.9　Super V型浮阀

石油大学对板式塔的研究有半个多世纪，在管式浮阀的基础上，吸取了条形等浮阀结构上的优点，研发—应用—再研发，不断改进创新，自早期开发的HTV（half-tube-valve tray）船形浮阀塔板[31,32]，如图4-69所示，改进到一种对液体有导向作用、低压降的BVT塔板（butterfly valve tray），如图4-70所示，进而再次改进到[30,31,33]，如图4-71所示。

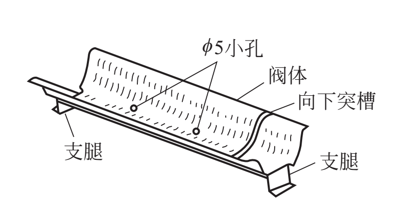


图4-69　HTV浮阀塔板

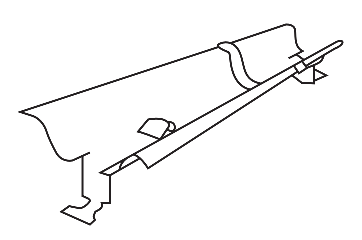


图4-70　BVT塔板

4.5.9.1　Super V型系列浮阀塔板结构

浮阀为U形带翼结构，气体自阀体两侧均匀地吹入液层，气体流道呈流线型（气流的收

缩、膨胀、方向改变较均匀），阻力损失小；阀体底部开三个小孔，为阀体关闭时，保证液层鼓泡；阀体侧翼开孔或开缝，提高塔板气液接触均匀性，防止浮阀结焦和结垢沉积，见图4-72；阀孔为带圆弧角的矩形平直阀孔或矩形文丘里阀孔，见图4-73，改善矩形阀孔的塔板机械强度，同时获得更低的压降。

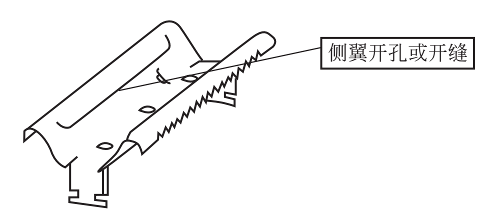


图4-71　Super V型系列浮阀

4.5.9.2　各型号适用范围

Super V1 平直阀孔＋带侧孔浮阀，适用于常压、加压体系；

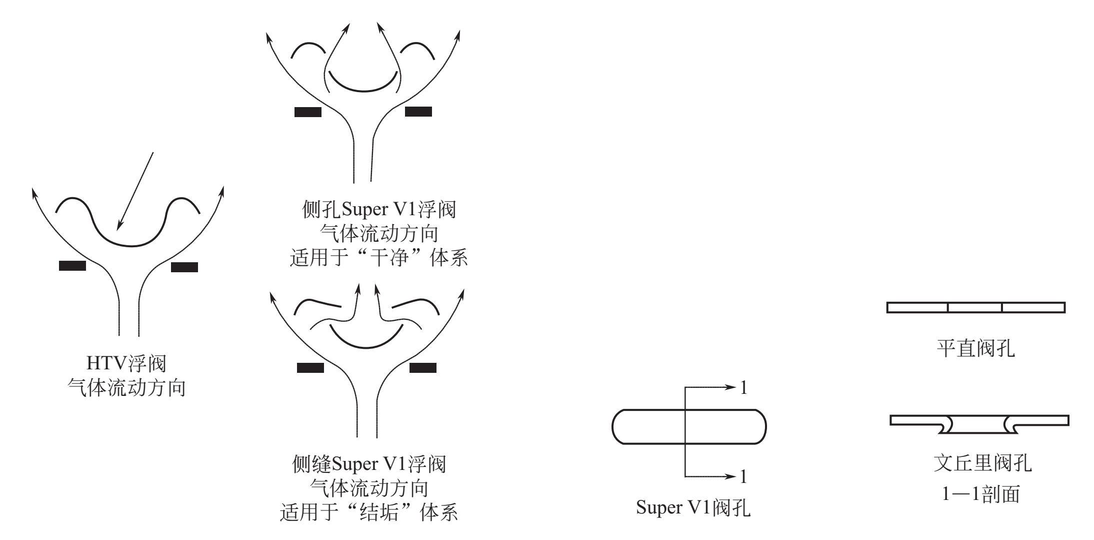


图4-72　Super V型系列浮阀塔板气体流动方向

图4-73　Super V型系列浮阀阀孔

Super V2 平直阀孔＋带侧缝浮阀，适用于中等结焦、垢常压、加压体系；

Super V3 文丘里阀孔＋带侧孔浮阀，适用于溢流长度大的常压、加压体系；

Super V4 文丘里阀孔＋带侧孔浮阀，适用于中等真空度的减压体系。

4.5.9.3　Super V型系列浮阀塔板的水力学性能及计算方法

国内外对F1型浮阀塔板性能研究及设计模型开发最为完善，Super V型系列浮阀塔板通过与F1塔板的对比试验，获得试验数据，回归得到专用参数和极限范围，开发有完善的专用设计程序。

HTV、Super V1型浮阀塔板与F1浮阀塔板的水力学性能对比试验及结论如下：

（1）试验方法及条件

采用空气-水系统，在相同的试验条件下，先做Super V1型浮阀而后换成HTV、F1浮阀，测试塔板的水力学性能，并将测试的结果加以比较。

（2）与F1浮阀水力学性能对比试验结论

压降：浮阀全开后，低的塔板压降，可以提高10%～20%的降液管能力。见图4-74。

处理能力：低的雾沫夹带，可提高塔板的上限处理能力约30%；见图4-75。

泄漏：明显的泄漏降低；见图4-76。

传质效率：氧吸收效率高于F1型浮阀。见图4-77。

4.5.10　微型浮阀

塔板上的气液两相间传递速率和其它的水力学特征（如压降和雾沫夹带）一样，主要取决

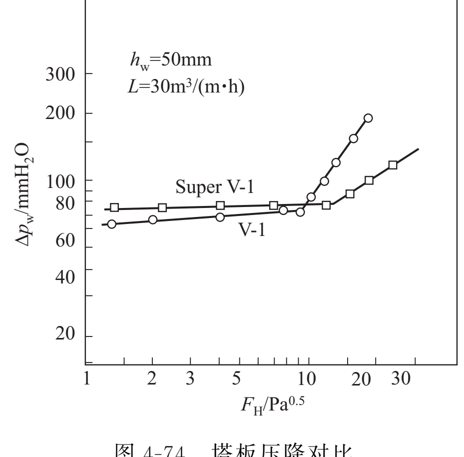


图 4-74　塔板压降对比

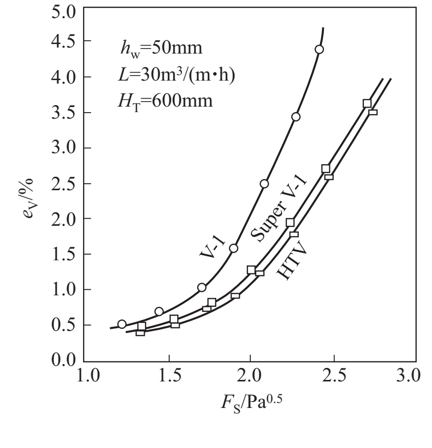


图 4-75　雾沫夹带对比

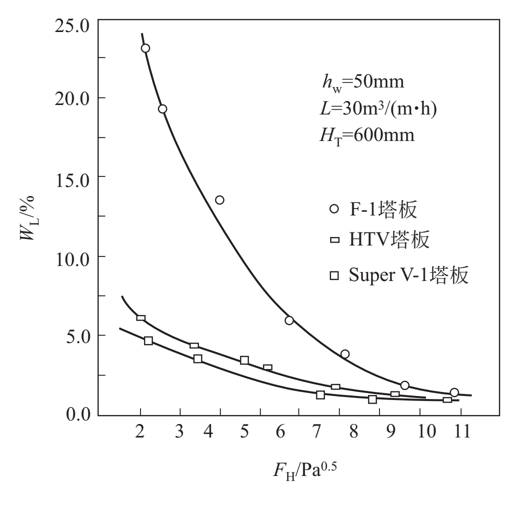


图 4-76　泄漏对比

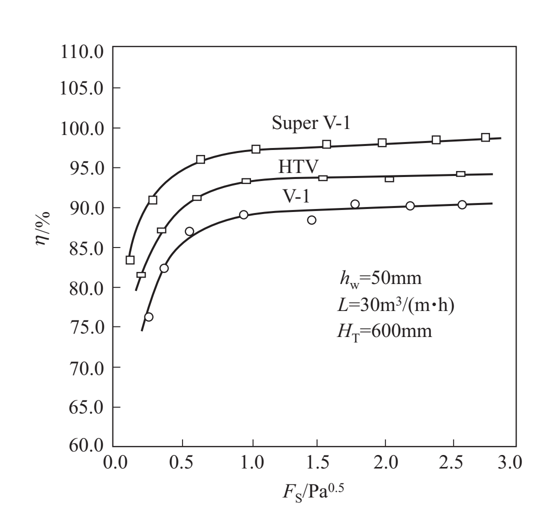


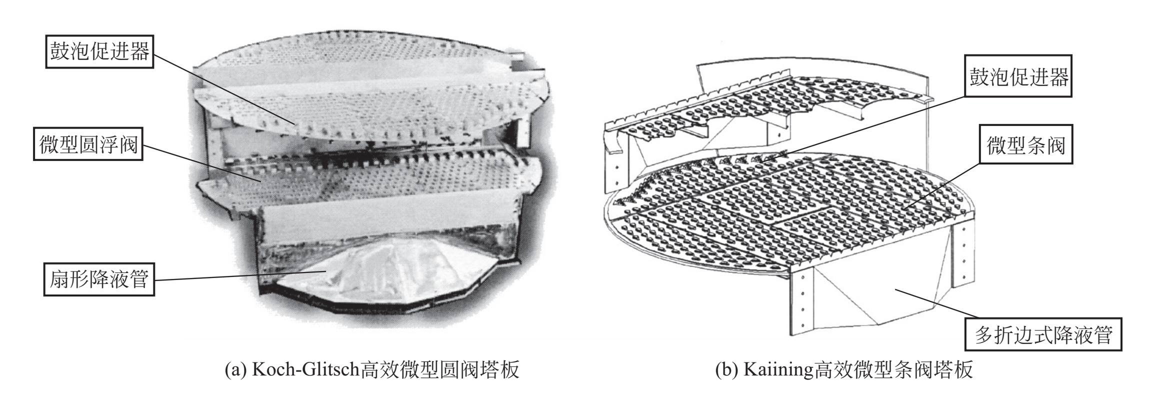
图 4-77　氧吸收效率对比

于气液间的有效接触面积大小和相互间混合的程度。

浮阀型塔盘，阀盖迫使气相沿塔板横向流动，冲进塔板上的泡沫层中，造成强烈的气液混合，完成两相之间的良好传热传质过程。然而，由于浮阀的制造和安装成本较高，也受机加工能力的限制，性价比较优的浮阀，阀孔直径约 40mm，远远大于普通筛孔的直径（约 12mm）。因此，常用浮阀塔板气液间的有效接触面积小于普通筛板，但气液两相间混合的程度明显优于普通筛板，两种因素的结合使得普通浮阀塔板和普通筛孔塔板的分离效率和处理能力差不多，只是在操作弹性和压降上各占优势。

意识到浮阀尺寸是可改进的突破点之一以后，塔板专利商纷纷在其高效塔盘上采用微型浮阀，进一步提高了塔盘的汽液流通量和传质效率，与常规塔板相比，可以提高处理能力25%～30%，压降减小 10%以上，塔板效率提高 5%～10%，成为优异的改造型塔板之一。应注意，高效塔板造价明显高于普通高效塔板。

图 4-78 是两种目前国内外应用的高效微型浮阀塔板。图 4-78(a)，Koch-Glitsch 微型圆阀阀孔直径 25mm，阀片厚度 1.2mm；图 4-78(b)，Kaiining 弧边条阀阀孔尺寸 30mm×26mm，阀片厚度 1.2mm。

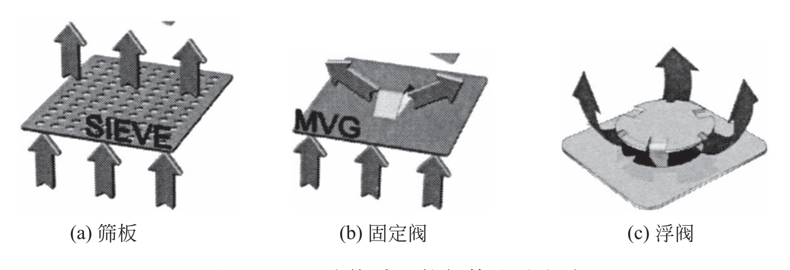


(a) Koch-Glitsch高效微型圆阀塔板　　(b) Kaiining高效微型条阀塔板

图 4-78　高效微型浮阀塔板

4.6　固定阀型塔板

固定阀塔板，其传质元件——固定阀是在塔板上直接冲压而成，与塔板成一个整体，结构简单，造价较低，应用也较为广泛。总体来说，由于阀体是固定的，特别适合于物系较脏、易堵塞、结焦的体系。固定阀塔板就气体流动方式而言是介于浮阀和筛板之间的一种塔板，见图 4-79，操作弹性也是介于两者之间。阀体的结构种类很多，按形状有舌形、圆形、矩形、梯形等。大多数固定阀塔板都带有其各自开发商的专利权。



(a) 筛板　　(b) 固定阀　　(c) 浮阀

图 4-79　三种传质元件气体流动方式

固定阀的开发，都是因应用体系的需要，为保留筛板或浮阀的优点，改善筛板或浮阀的弱点。因此，有基于筛板改进而来的，也有基于浮阀改进而来的。固定阀型塔板种类虽然繁多，操作性能也各异，但和浮阀一样只需掌握这类塔板基本结构参数的意义，即可基本判断出它的操作性能。

（1）固定阀的结构

阀的结构，决定气液两相初始接触状态，见图 4-79。

（2）固定阀的排列方式

对一定形状的阀，排列方式的不同直接影响着塔板上两相流动、鼓泡状态，与传质效率和处理能力紧密关联。如：圆形阀叉排较顺排优；条形浮阀“T”排优；板面上增加导流阀或导流装置有利于塔板上气液均匀分布等。

（3）固定阀的尺寸

传质元件尺寸小，同等塔径，布阀多，气液间的有效接触面积大。因此，同类传质元件尺寸小的性能优，但造价高。

本小节介绍几种工程中出现频率较高的固定阀型塔板。

4.6.1　导向筛板

导向筛板是 Linde 公司在 20 世纪 60 年代开发的，故也称林德（Linde）筛板，国内对导

向筛板也做了多年的研究[34~36]。导向筛板是在筛板的基础上做了两项有意义的改进而来：第一项改进是在塔板上开设一定数量的导向孔，开孔方向顺应液流方向，目的是通过优化塔板上液体流动状况，减少液流死区和返混、降低液面梯度，提高板效率；第二项改进是将液流入口处开有筛孔的塔板翘起一定角度，称之为鼓泡促进结构，目的是让液体一进入塔板就立刻鼓泡，使整个鼓泡区气液接触更加均匀（见图 4-18，图 4-19）。

导向筛板与普通筛板相比，具有如下优点：

① 塔板压降低；

② 雾沫夹带、漏液量小，操作弹性可提高约 10%，相应处理量也提高约 10%；

③ 板效率高。

实践证明：这种塔板可适用于减压蒸馏和大型塔器，大孔导向筛板处理易堵、易聚的物料体系塔也有优势。曾成功用于减压乙苯-苯乙烯塔系、酒精工业的醪塔、糠醛精制塔系等[37]。

4.6.1.1 结构及特点

导向筛板的结构见图 4-80，图中清楚地显示了导向孔及鼓泡促进结构及在塔板上的位置。

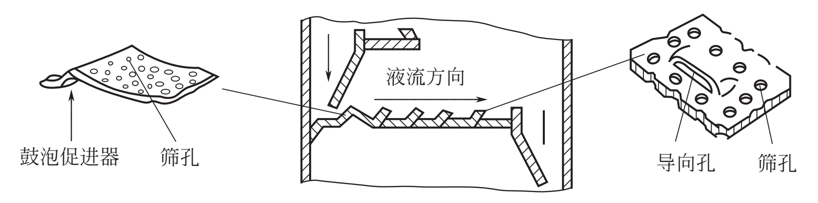


图 4-80 导向筛板结构

（1） 导向孔

导向孔形状如百叶窗，在板面上冲压凸起，开缝长度 l 有 12mm、24mm 及 36mm 三种，导向孔的开缝高度 h（图 4-81）决定于塔板上的鼓泡层高度，可根据堰高 h_w 来决定，一般取：

$$h=(0.05\sim0.06)h_w \tag{4-86}$$

常用的 h 为 1～3mm。此时 l 则按开缝面积（$h\times l$）等于或稍大于一个筛孔的原则来决定。导向孔弯的宽度 b 应使气体能平缓流动，以减小塔板压降，所以不宜过小，但 b 值过大会使有效开孔面积减小，限制了塔的生产能力，具体可结合设计排布的条件来确定。

导向孔的开孔比例 φ'（即导向孔开缝面积与包括导向孔在内的总开孔面积之比）一般取 10%左右，不应超过 20%，否则气流水平方向推动力太大，液体在塔板上停留时间过短，甚至吹开液层破坏了鼓泡操作。设计时可按物系性质、表面张力大小及分散性的特点来选择 φ'的值。

导向孔的开孔方向在小直径塔中可与液流方向一致，在较大直径的塔中（如大于 2～3m），在塔板的不同区域可使导向孔按不同密度和角度布置，图 4-82 即为典型一例，这种布置可以克服大直径塔板上易发生的液流不均或出现死区、滞止区的缺点有利于提高塔板效率。

（2） 鼓泡促进器

鼓泡促进器主要结构尺寸是凸起的高度 a 和斜面的正切值 $\tan\theta$（图 4-81），a 和 $\tan\theta$ 的取值与物系性质及塔径大小有关。a 值是控制尺寸，一般取 5～10mm，对于直径 2m 以上的塔，此值还可适当提高。但 a 值太大，斜面上液层过薄，易被气体吹脱。斜面的正切值 $\tan\theta$ 一般在 0.1～0.3，此值太小则加工制作不便，过大则由于斜坡过陡，同样会出现液体被吹脱现象。故鼓泡促进器斜面上不设导向孔，只设筛孔，且筛孔的中心线与斜面垂直，其开孔率等于或稍小于塔板主体开孔率。

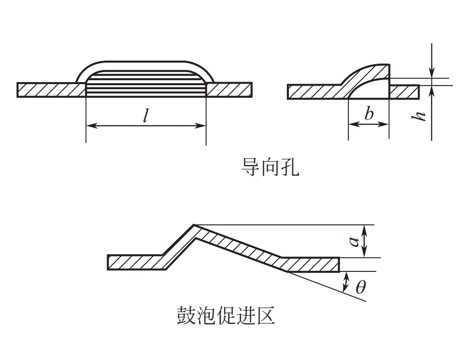


图 4-81　导向孔及鼓泡促进结构

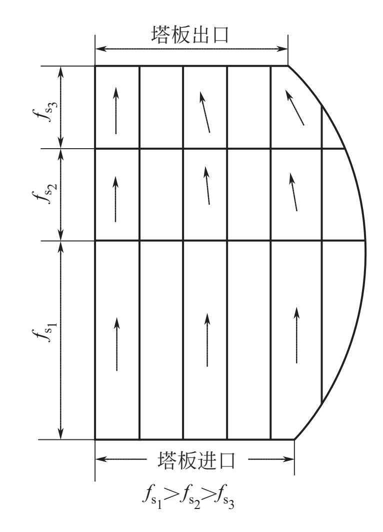


图 4-82　导向筛孔排列位置及方向示例

f_s——导向孔开孔面积对有效截面的百分率

4.6.1.2　流体力学计算

在此仅介绍与筛孔塔板的流体力学参数有别的部分的计算。

(1) 塔板压降

压降计算仍可采用加和模型，即

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1$$

式中　Δp——塔板总压降，Pa；

Δp_c——干板压降，Pa。

Δp_1——液层有效阻力压降，Pa；

导向筛板的干板压降可用筛板的干板压降公式，即式(4-18)，但因导向孔的阻力系数较筛孔的阻力系数小，根据同一层塔板上气体通过筛孔和导向孔压降相等的原理，可推导出一个修正系数 k，用以进行导向筛板干板压降的修正：

$$k=(1+0.145\varphi')^{-2} \tag{4-87}$$

式中　k——修正系数；

φ'——导向孔开孔面积与包括导向孔在内的总开孔面积之比。

故导向筛板的干板压降为

$$\Delta p_c=0.051k\,\rho_V g\left(\frac{u_o}{C_o}\right)^2 \tag{4-88}$$

式中符号意义同式(4-18)。

有效液层阻力的压降 Δp_1 可用前面已介绍的充气系数法来计算，从式(4-24) 得

$$\Delta p_1=\beta\rho_L g h_L$$

充气系数 β 值与板上清液高度 h_L 及孔动能因子 F_o 有关，由空气-水系统测定的 β_w 与 F_o 及 h_L 的关系如图 4-83 所示，当把此图数值用于其它物系时，应进行表面张力修正，即

$$\beta=\beta_w\left(\frac{\sigma}{73}\right)^{0.15} \tag{4-89}$$

式中　β_w——空气-水系统的充气系数，由图 4-83 查得；

σ——实际物系的表面张力，mN/m。

（2）液沫夹带

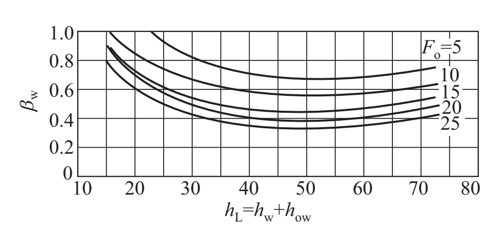


图 4-83　充气系数

由于气流通过导向孔为斜向运动，导向筛板板上液层低，且分布均匀，因而其液沫夹带量较普通筛板为低，在关联导向筛板的液沫夹带曲线时，借鉴了 Hunt 等的公式，又考虑到两相密度的影响，如图 4-84 所示得式如下：

$$e_v=1.65\times10^{-3}\left(\frac{73}{\sigma}\right)\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5}\left[\frac{u_G}{H_T-h_f}\right]^{3.0}\quad \text{kg/kg 气} \tag{4-90}$$

式中各符号意义同式(4-53)。

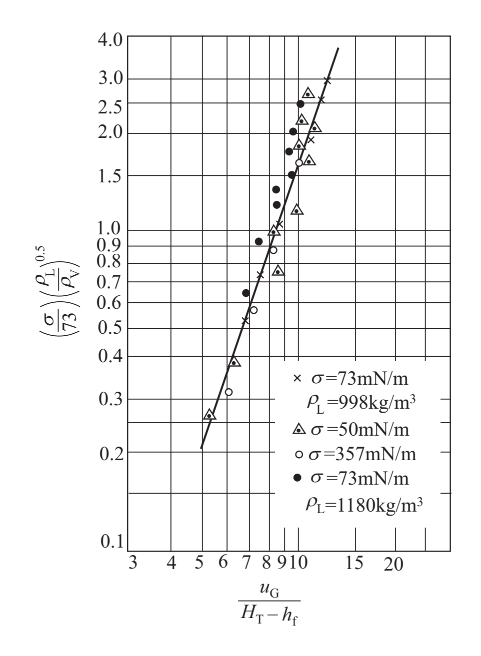


图 4-84　雾沫夹带曲线

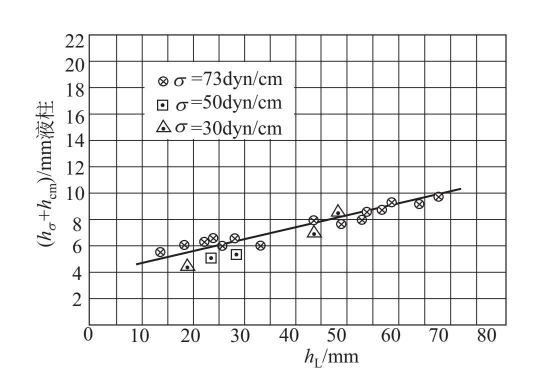


图 4-85　漏液点时干板压降与板上清液层高度关系

（3）漏液点

以泄漏量 10%为基准（此时效率约下降 15%），实验得出漏液点的干板压降与表面张力压降之和 $h_{cm}+h_\sigma$ 与计算清液层高度 h_L 的关系如图 4-85 所示，用最小二乘法处理，得直线方程为

$$h_{cm}=3.67\times10^{-3}+0.09h_L-h_\sigma \tag{4-91}$$

或

$$\Delta p_{cm}=(3.67\times10^{-3}+0.09h_L-h_\sigma)\rho_L g \tag{4-92}$$

式中　Δp_{cm}——漏液点的干板压降，Pa；

h_L——板上清液层高度，m；

h_σ——与表面张力压降相当的液层高，用式(4-26) 计算，m 液柱。

将 Δp_{cm}代入式(4-88) 中的 Δp_c，即可求出漏液点的孔速。

4.6.2　斜喷塔板

斜喷型塔板也是筛孔板基础上做了重要研发而来，斜喷型塔板的传质元件都是在塔板上冲

制单向开口，迫使塔板上的气流水平或斜向喷出，目的是减少雾沫夹带，液面梯度和液相返混，加大单也尺寸增强塔板的抗堵性能。开口结构的差异决定这类塔板性能，本小节介绍几种常见的斜喷型塔板。

4.6.2.1　舌形塔板

舌形塔板是早期出现的斜喷式塔板之一。其气体通道为冲制而成的按一定顺序排列的舌片（图 4-86），舌片开启一定的角度，舌孔方向与液流方向相同，故气流从舌孔喷出可推动液体，液面梯度较小，液层较低，处理能力大，压降低，且结构简单，安装维修方便。缺点是，板上液流不断被加速，停留时间短促；且气液喷流在塔壁遇阻后形成液沫浓集区，使液沫夹带增大，并妨碍降液管内气液分离。这些都会导致传质效率下降。舌形塔板主要用于部分炼油装置，特别是较重油品的分馏塔中，也包括作为换热塔板。但一般不宜用于直径 0.8mm 以下的小塔中，以免壁效应太大。

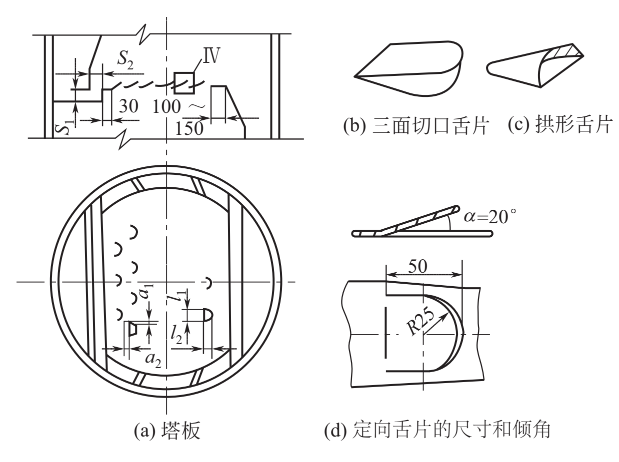


图 4-86　单溢流舌形塔板结构

舌形塔板的舌孔有两种：三面切口舌片［图 4-86(b)］和圆拱形舌片［图 4-86(c)］。前者气流从舌尖方向和两侧喷出，后者气流只能从切口的一个方向喷出。多数情况下采用三面切口舌片，舌片尺寸有 25mm 和 50mm 两种，普通使用 50mm。舌片张角有 18°、20°和 25°三种，常用 20°。对于 50mm 的舌片［图 4-86(d)］，舌孔面积 A_o（定义为舌孔正投影面积）为 0.00223m^2/个，对 20°张角，最大喷射高度为 450mm 左右。

气体通过舌孔的气速可由下式计算

$$u_o=\left(\frac{h_c\rho_L}{474\rho_V}\right)^{1/2} \tag{4-93}$$

式中，u_o 为舌孔气速，最小值建议为 1m/s；h_c（mm）是干板压降，因这种塔板多选择的开口尺寸较大，普通筛板模型计算偏差太大，故设计多采用经验值。

舌孔总面积 A_o 为

$$A_o=\frac{V_s}{u_o} \tag{4-94}$$

式中，V_s 为气体流量（m^3/s），一般要求 $A_{o,min}/A_T \geqslant 8\%$。舌孔数 N

$$N=\frac{A_o}{0.00223} \tag{4-95}$$

可见舌孔数的确定主要取决于合理选择干板压降 h_c。h_c 过高（＞150mm），易导致过量

液沫夹带，h_c 过低（<50mm），又容易造成塔板漏液。对于常压及高压塔，一般选定 h_c 为 50～150mm 液柱，但在 100～150mm 内效率较高；对于减压塔，一般选定 h_c 为 40mm 液柱，最低不得小于 20mm 液柱，以免漏液严重。

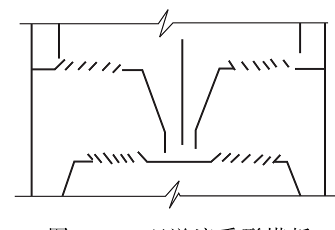


图 4-87　双溢流舌形塔板

舌孔的排列仍按三角形布置［图 4-86(a)］，排间距一般为 65mm。排与液流方向垂直，最少的舌孔排数为 4 排，第一排舌孔距受液盘边不小于 70mm，最后一排距降液管边不小于 180mm。当舌孔气速太小，需要堵孔时，不得破坏舌孔的三角形排列，不得隔一排堵一排，可以每隔两排或四排、六排、八排堵一排。塔板入口端应少堵，出口端应多堵，以增加出口的气液分离面积。

如果液体的处理量很大，还可以采用双溢流，如图 4-87 所示，塔板中间设置挡板是为了避免两边相同喷射的相互干扰，其高度可取为 400～500mm。

（1）流体力学特性

① 压降。由加和模型，舌孔塔板压降 Δp 也可表示成下式

$$\Delta p=\Delta p_c'+\Delta p_1+\Delta p_R \tag{4-96}$$

式中　$\Delta p_c'$——湿舌孔的压降，Pa；

Δp_R——剩余压降，$\Delta p_R=\rho_L g h_R$，Pa；

Δp_1——塔板液层高度压降，Pa。

同时有下列各式

$$\Delta p_c'=1.025(\Delta p_c^{0.85})=1.025(\rho_L g h_c)^{0.85} \tag{4-97}$$

$$\Delta p_1=\rho_L g h_1=\rho_L g(0.00123+0.134\varphi^2 h_c)\left(\frac{L_h}{D}\right)^{2/3} \tag{4-98}$$

式中　h_c——与干板压降相当的液柱高度，m 液柱；

h_1——与板上液层阻力相当的液柱高度，m 液柱；

φ——舌孔开孔率，$\varphi=A_o/A_a$；

A_a——塔板开孔区面积，m^2；

L_h——液体流量，m^3/h；

D——塔径，m。

当操作压力≥0.1MPa 时，$h_R=0.245$kPa；

当操作压力<0.1MPa 时，$h_R=0.127$kPa。

② 降液管及其阻力 h_d。舌形塔板由于两相分散强烈，故对降液管设计有些特殊的要求。

a. 降液管内液流速度应不大于 0.09m/s，倾斜式降液管出口流速应不大于 0.18m/s（均以液体中不含气体为基础）；

b. 弓形降液管的进出口最小弦长应大于 $0.7D$（降液管面积相当于塔截面的 9%）；

c. 降液管的进口面积超过塔截面的 12%时，必须用倾斜式降液管；

d. 降液管与受液盘的距离 h_o 与降液管与塔板入口的距离相等，一般为 30～150mm；

当用凹形受液盘时，液体流经降液管的阻力包括两部分，可近似取 $h_{d1}=h_{d2}$，从式(4-40)和式(4-42)

$$h_d = h_{d1} + h_{d2} = 0.306\left(\frac{L_s}{l_w h_o}\right)^2 \tag{4-99}$$

一般 h_d 的值应小于 13～25mm，如不符合，可调整 h_o 的值。

e. 当受液盘采用下凹式时，应开有直径为 8～12mm 的泪孔，直径小于 1.8m 的塔开一个，1.8～3.6m 的塔开两个，大于 3.6m 的塔开三个。

降液管内清液层高度及液泛的校核，基本上可采用通常的计算方法。

③ 板上液流高度 h_{ow}。舌形板一般不设进口堰和出口堰，即 $h_w=0$，当液流强度＜$5m^3/(m^2 \cdot h)$时，可设一个 25mm 的出口堰。

液流进入塔板的液流高度 h_{ow1}（mm 液柱）按下式计算

$$h_{ow1} = (0.52 + 1.01\varphi_{hc}^2)\left(\frac{L_h}{D}\right)^{2/3} \tag{4-100}$$

式中各符号意义同式(4-174)。

④ 液沫夹带。液沫夹带量 e_V 可按下面两式计算[35]

当 $i > 25m^3/(m \cdot h)$时

$$e_v = 0.032 i^{-0.625} (\varphi \times 100)^{-1.19} H_T^{-1.48} u^2 \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_W - \rho_{air}}\right)^{-0.345} \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_W}\right)^{-0.224} \tag{4-101}$$

当 $i < 25m^3/(m \cdot h)$时

$$e_V = 0.031 i^{-0.176} (\varphi \times 100)^{-1.19} H_T^{-1.48} u^2 \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_W - \rho_{air}}\right)^{-0.345} \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_W}\right)^{-0.224} \tag{4-102}$$

式中 e_v——液沫夹带量，kg 液/kg 气；

φ——舌缝开孔率，$\varphi = A_b/A_a$；

A_b——舌缝面积，m^2；

i——液流强度，$m^3/(m \cdot h)$；

ρ_W、ρ_{air}——水和空气在常温下的密度，kg/m^3；

ρ_V、ρ_L——气、液相密度，kg/m^3；

σ_L、σ_W——液相及水的表面张力，mN/m；

H_T——塔板间距，m；

u——空塔气速，m/s。

（2）塔板设计及负荷性能图分析

① 塔径估算。可用下式确定允许的空塔气速

$$u = C_1 C_2 K H_T \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^{1/2} \tag{4-103}$$

式中 u——允许空塔气速，m/s；

C_1——降液管面积校正系数，$C_1 = (1 - A_f/A_T)/0.92$；

C_2——K 的校正系数，由图 4-88 求取；

A_f——一个（单溢流时）降液管的面积，m^2；

A_T——塔截面积，m^2；

K——系数，见图 4-89；

H_T——板间距，m，推荐最小板间距见表 4-13。

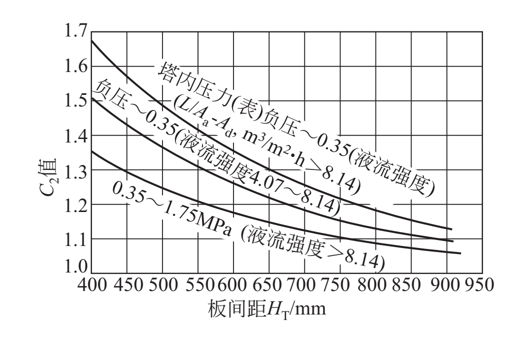


图 4-88　求校正系数 C_2 数值的图

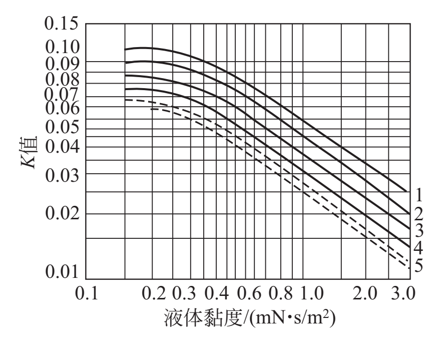


图 4-89　烃类分馏塔的 K 值图

1—常压及减压；2—0.7MPa；3—1.4MPa；4—2.1MPa；5—2.8MPa

表 4-13　最小塔板间距

塔径 D/mm	800～1000（无人孔）	800～1000（有人孔）	1200～1800	2000～3000	3200～5000	5200 以上
板间距 H_T/mm	500	600	500	600	700	800

② 流体力学计算。塔径确定后，根据操作压力选择干板压降 h_c，然后按式(4-94) 和式(4-95) 计算舌孔数及进行板面布置，按常规确定降液管，按式(4-96)～式(4-98) 等计算压降，按常规进行液泛、夹带的校核并对初选的板间距、塔径等进行修正。直至满足各项要求为止。

③ 负荷性能图。舌形塔板属气液并流喷射型塔板，其负荷性能图与普通塔板不同，我国曾进行过较多的研究[36]，见图 4-90。

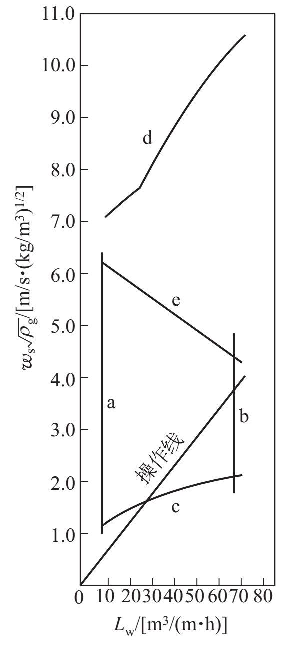


图 4-90　负荷性能

a. 吹气线——当液流强度较小时，塔板上不能形成良好的液封，于是液体将吹开液层直接喷出，气液接触状况恶化，这种现象称为吹气现象。吹气时的液流强度为

$$i=5000(\rho_L)^{-1} \tag{4-104}$$

b. 降液管超负荷线——当垂直降液管内液体流速超过 0.09m/s 时，就出现液体的负荷上限。

c. 漏液线——漏液时最小孔速 u_{om} 为

$$u_{om}\sqrt{\rho_V}=5.3\left(\frac{A_b}{A_o}\right)i^{0.292} \tag{4-105}$$

式中　u_{om}——漏液时的最小孔速，m/s；

A_b——舌缝面积，即舌头翘起周边与开孔周边所形成的回转面积；m²；

A_o——舌孔面积，定义见前，m²。

对板厚 2mm、50mm 的舌片，夹角 $\theta=20°$ 的情况，$A_b=0.00118\text{m}^2$/个，$A_o=0.00223\text{m}^2$/个。

由 u_{om} 可求气相负荷下限。

d. 液沫夹带线——按式(4-101) 或式(4-102) 计算，作为气相上限。

e. 液泛线——按塔板液泛条件计算。

作出负荷性能图后，可确定适宜操作范围，确定气液负荷上、下限及弹性等[38,39]。

4.6.2.2　斜孔塔板

（1）概述

塔板上冲制的单向斜喷开口，迫使塔板上的气流水平或斜向喷出，较气流垂直向上喷出的筛孔塔板雾沫夹带量减小，但气流向着一个方向喷射，使液流不断加速，气液两相充分接触被减弱，降低板效率。斜孔塔板开发者做了三项改进：一是开口尺寸在机械冲压允许范围尽可能缩小；二是开口方向与液流主流方向相垂直，且相邻两排开口方向相反（图 4-91），平稳板上液速，气液两相充分接触；三是不同气液负荷下，溢流方式的多样化，处理更高的气液负荷。

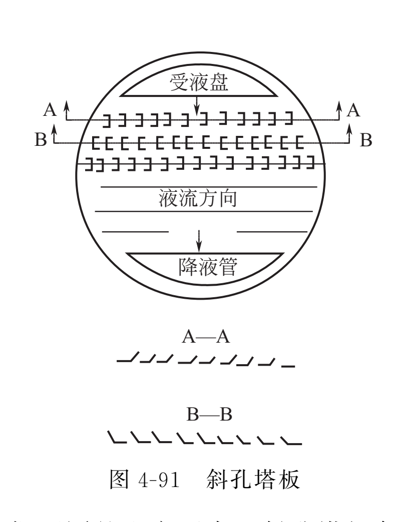


图 4-91　斜孔塔板

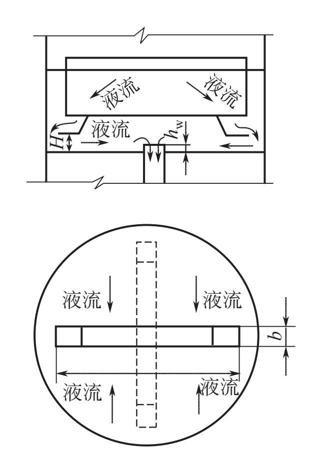


图 4-92　斜孔双溢流塔板

根据不同的生产要求，斜孔塔板备有三种类型。

① 斜孔单溢流塔板，适用于液流强度 $i=5\sim60\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{h})$。见图 4-91。

② 斜孔多溢流塔板，具有更高的气液负荷，可进一步降低塔板间距。

图 4-92 为斜孔双溢流示意图，降液管位于塔板的中间，底部装有封板，仅在两头开有液体流出口，相邻塔板溢流管的水平投影呈 90°交角，使得液体在离溢流周边最远处进入下一块塔板。由于溢流周边长，液流路程短，所以允许的液体负荷很高，可用于液流强度 $i>40\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{h})$ 的场合。

③ 边缘气密封斜孔塔板。小直径的板式塔一般来说是不经济的，因为塔板和塔壁之间的密封占据了相当比例的有效截面。斜孔塔板的边缘气密封技术，就是根据塔板上正常操作的气液两相由于相互作用而不漏液的道理，在塔板的周边冲制一圈斜孔，开口方向与液流方向一致，斜孔长度为正常斜孔的 0.5～0.7 倍，塔板与塔壁之间留有 1～2mm 的均匀缝隙，利用气流的阻力封着缝隙的漏液。采用这种办法，塔板可成串装入塔内，既增大了塔的有效利用截面，又方便安装，这种结构特别适合塔径 600mm 以下的装置。

斜孔塔板与普通筛板相比，具有如下优点：

① 塔板压降低；

② 雾沫夹带、漏液量小，操作弹性可达 2.5～3；

③ 板效率高。

实践证明：这种塔板适用于减压蒸馏和大型塔器，较大的开口尺寸对处理易堵、易聚的物料体系塔有优势。在国内，尤其是在石油炼制、石油化工方面获得较广泛的应用。

（2）斜孔结构

斜孔有开型（K 型）和闭型（B 型）两种，见图 4-93。K 型前端开口，两侧也不封闭；而 B 型两侧是封闭的。工业设计中多采用 K 型。图 4-94 为 K 型斜孔的结构尺寸图。

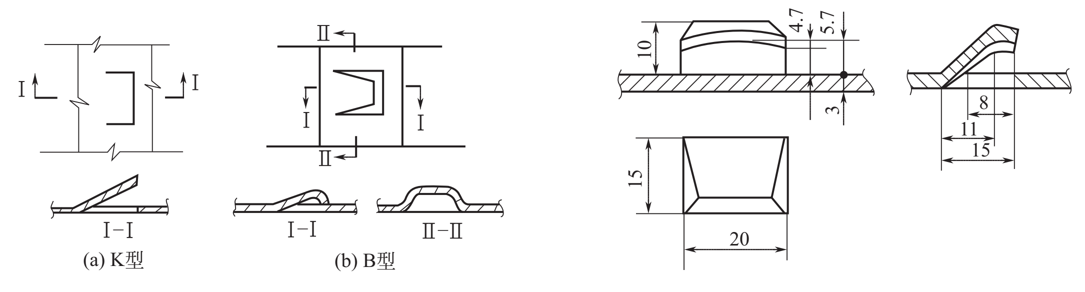


图 4-93　斜孔

图 4-94　K 型斜孔

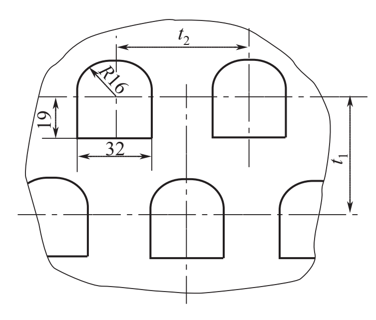


图 4-95　定型浮舌排布

对于大塔，孔长 l 一般取为 20mm，高 h 为 5mm；对小塔 l 取7～10mm，h 为 2.5～4mm。K 型斜孔的开孔面积按图 4-94 标注的尺寸计算，一个斜孔的面积为 $A_o = lh + bh = 20\times\frac{5.7+4.7}{2}+\frac{1}{2}\times2\times8\times5\text{mm}^2=144\text{mm}^2$。

斜孔与平面的夹角一般为 26°～28°，根据设计需要，单孔面积可以通过改变开孔的高度（夹角）来调整。

（3）斜孔布置

斜孔型式确定后，其排布方式如图 4-95 所示，排布的密度取决于开孔率的大小。正常操作时，斜孔塔板的孔动能因子 $F_o=11\sim15$，选择适宜的动能因子后就可以计算适宜的斜孔气速

$$u_o=\frac{F_o}{\sqrt{\rho_v}}$$

由此可求得塔板开孔率为

$$\varphi=\frac{u}{u_o} \tag{4-106}$$

根据经验，通常取斜孔各排间距为 30mm，每一排斜孔的间距为 20mm，如以单孔开孔面积为 144mm 计，则塔板开孔率为 12%～14%。在设计时可适当调整排距、孔距及孔口高度，使实际的开孔率与设计要求相符。

当塔径较大，液流路程较长时，可以考虑设置导向孔以减小液面梯度。导向孔也是斜孔，开口方向与液流一致。根据经验，液流长度为 0.8m 时，中间设一排导向孔，以后每加 0.4m 再增设一排，导向孔最好安排在塔板分块的搭接处周围。

（4）流体力学性能

斜孔塔板的流体力学性能与一般塔板类同。

① 塔板压降。从加和模型

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1\quad \text{Pa}$$

其中干板压降

$$\Delta p_c=\xi\rho_v\frac{u_0^2}{2}\quad \text{Pa} \tag{4-107}$$

式中　ξ——阻力系数，经实验测定 $\xi=2.1$。

有效液层压降

$$\Delta p_l = \rho_L g h_l = 0.5 \rho_L g (h_w + h_{ow}) \quad \text{Pa} \tag{4-108}$$

② 液沫夹带。斜孔板的液沫夹带规律与筛板相似，可用下式计算

$$e_v = 0.157 \left(\frac{u_G}{H_T - h_f}\right)^{1.9} \left(\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v}\right)^{0.7} \sigma^{-0.2} \tag{4-109}$$

式中各符号意义同式(4-53)，但其中泡沫层高度

$$h_f = \frac{F_o}{5.3} h_L \tag{4-110}$$

σ 的单位为 mN/m。

③ 漏液点。斜孔板的漏液点孔速与液层高度及液体密度等有关，实验表明，其漏液点可表示为

$$F_{om} = \delta \sqrt{\frac{\rho_L}{1000}} \tag{4-111}$$

式中　F_{om}——漏液点的孔动能因子，为了保证斜孔塔板的正常操作，必须满足 $F_o > 8\sqrt{\frac{\rho_L}{1000}}$。

④ 降液管中清液层高度 H_d。单溢流降液管中液层高度可按式(4-29) 计算

$$H_d = h_p + h_L + h_d$$

多溢流降液管中液层高度可按下式计算

$$H_d = h_p + \phi \left(\frac{h_L}{\phi} - h_o\right) + h_d \tag{4-112}$$

式中　ϕ——降液管中起泡系数，一般为 0.4～0.6，易起泡物系取较小值；

h_o——降液管的底隙，m。

其余符号意义同式(4-39)，但在多溢流时，式(4-112) 中的 h_d 应用下式计算

$$h_d = 0.2 \left(\frac{L_s}{A_d}\right)^2 \quad \text{m 液柱} \tag{4-113}$$

式中　A_d——多溢流降液管液体出口面积，m^2。

为了防止液泛，降液管的高度 H' 必须满足

$$H_d \leqslant \phi H' \tag{4-114}$$

式中　H_d——降液管内清液高度，m；

H'——降液管的高度，m；

ϕ——起泡系数。

对于单溢流　$$H' = H_T + h_w \tag{4-115}$$

对于双溢流　$$H' = H_T + h_w - h_o \tag{4-116}$$

(5) 设计示例

斜孔塔板的设计步骤与一般塔板无异，只是在估算塔径时应考虑到斜孔塔板比一般塔板(如浮阀) 处理量扩大约 30%。

某厂乙苯-苯乙烯塔精馏段计算，已知：$V_s = 20.4 m^3/s$，$L_s = 0.0028 m^3/s$，$\rho_V = 0.14 kg/m^2$，$\rho_L = 850 kg/m^3$，$\sigma = 0.028 N/m$。

解　(1) 初估塔径

流动参数 $\psi = \frac{L_s}{V_s}\left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\right)^{0.5} = \frac{0.0028}{20.4} \times \left(\frac{850}{0.14}\right)^{0.5} = 0.01$

查图 4-37，得

$$C_{0.02}=0.068$$

$$C_\sigma=C_{0.02}\left(\frac{\sigma}{0.02}\right)^{0.2}=0.068\left(\frac{0.028}{0.02}\right)^{0.2}=0.0727$$

则最大允许气速为

$$u_{\max}=1.4^{*}\times C_\sigma\times\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}}$$

$$=1.4\times0.0727\times\sqrt{\frac{850-0.14}{0.14}}\text{m/s}=7.93\text{m/s}$$

式中，* 按斜孔塔板处理量扩大 40%计。

由此设计气速为

$$u=0.8u_{\max}=6.34\text{m/s}$$

计算塔径

$$D=\sqrt{\frac{V_s}{0.785u}}=\sqrt{\frac{20.4}{0.785\times6.34}}\text{m}=2.02\text{m}$$

按系列圆整得 $D=2\text{m}$。

（2）降液管设计

因液相负荷不大，采用单溢流。

选 $l_w/d=0.635$，则堰长为 $l_w=1.27\text{m}$。

由 Francis 公式(4-12)，得

$$h_{ow}=0.0028(l_h/l_w)^{2/3}=0.0028\left(\frac{0.0028\times3600}{1.27}\right)^{2/3}\text{m}=0.011\text{m}$$

因此堰高 $h_w=h_L-h_{ow}=(0.04-0.011)\text{m}=0.029\text{m}$

圆整为 $$h_w=0.03\text{m}$$

则 $$h_L=h_w+h_{ow}=(0.03+0.011)\text{m}=0.041\text{m}$$

$$w_d=\frac{D}{2}-\frac{l_w}{2}\text{ctg}[\sin^{-1}(l_w/D)]$$

$$=\left\{\frac{2}{2}-\frac{1.27}{2}\text{ctg}\left[\sin^{-1}\left(\frac{1.27}{2}\right)\right]\right\}\text{m}=0.227\text{m}$$

$$A_f=\frac{1}{4}D^2\sin^{-1}\left(\frac{l_w}{D}\right)-\frac{1}{4}l_w\sqrt{D^2-l_w^2}$$

$$=\left[\frac{1}{4}\times2^2\times\sin^{-1}\left(\frac{1.27}{2}\right)-\frac{1}{4}\times1.27\sqrt{2^2-1.27^2}\right]\text{m}^2$$

$$=0.198\text{m}^2$$

取降液管底隙 $h_o=0.02\text{m}$，液体流经降液管的阻力 h_d 可按式(4-40) 计算

$$h_d=0.153\left(\frac{L_s}{l_wh_o}\right)^2=0.153\left(\frac{0.0028}{1.27\times0.02}\right)^2\text{m}=0.00186\text{m 液柱}$$

（3）板面布置

采用定型冲模加工，液体流程中间加入两排导向孔，全部斜孔数 $n=3200$ 个。斜孔单孔面积为 145mm^2，开孔率为 $\varphi=14.7\%$。

设计点的孔速可由下式求得

$$u_o=\frac{V_s}{A_T\varphi}=\frac{20.4}{0.785\times2^2\times0.147}\text{m/s}=44.2\text{m/s}$$

则 $$F_o=u_o\sqrt{\rho_V}=44.2\sqrt{0.14}=16.54$$

设计点负荷在允许范围之内。

(4) 流体力学校核

① 塔板压降。由式(4-107)、式(4-108)

$$\Delta p_c=\xi\rho_V\cdot\frac{u_o^2}{2}=2.1\times1.4\times\frac{44.2^2}{2}\text{Pa}$$
$$=287.18\text{Pa}$$
$$\Delta p_1=0.5\rho_L g(h_w+h_{ow})$$
$$=0.5\times850\times9.81\times0.041\text{Pa}=170.94\text{Pa}$$

∴ $$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1=(287.18+170.94)\text{Pa}$$
$$=458.12\text{Pa}$$

② 液泛校核。降液管清液高

$$H_d=h_p+h_L+h_d=(0.055+0.041+0.00186)\text{m}=0.098\text{m}$$

$H_T=0.4\text{m}$，取起泡系数 $\phi=0.5$，$\dfrac{H_d}{0.5}\ll H_T$

所以操作安全。

③ 液沫夹带。有效空塔气速

$$u_G=\frac{V_s}{A_T-A_f}=\frac{20.4}{3.14-0.198}\text{m/s}=6.93\text{m/s}$$

泡沫层高度

$$h_f=\frac{F_o}{5.3}h_L=\frac{16.54}{5.3}\times0.041\text{m}=0.128\text{m}$$

则液沫夹带由式(4-109) 计算

$$e_v=0.157\left(\frac{u_G}{H_T-h_f}\right)^{1.9}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{0.7}\sigma^{-0.2}$$
$$=0.157\left(\frac{6.93}{0.4-0.128}\right)^{1.9}\times\left(\frac{0.14}{850-0.14}\right)^{0.7}\times28^{-0.2}$$
$$=0.085\text{kg/kg 气}<0.1\text{kg/kg 气}$$

④ 漏液

$$F_{om}=8\sqrt{\frac{\rho_L}{1000}}=8\times\sqrt{\frac{850}{1000}}=7.37$$

因为设计孔动能因子 $F_o=16.54>F_{om}$，所以操作在允许范围内进行。

⑤ 液体在降液管内停留时间 τ

$$\tau=\frac{H_T\times A_f}{L_s}=\frac{0.4\times0.198}{0.0028}=28.28\text{s}\gg5\text{s}$$

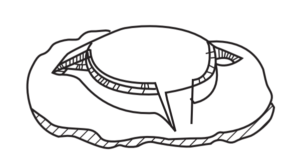
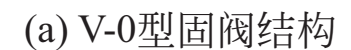
∴ 降液管容量足够。

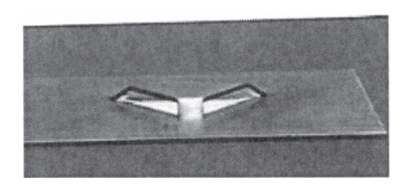
在乙苯-苯乙烯精馏塔中，斜孔塔板的平均板效率为60%～75%，平均单板压降为0.33～

0.37kPa，生产能力较原浮阀提高近30%。

4.6.3 V-0固阀

V-0型固阀，为适应高黏度有聚合物系，在F1浮阀基础上开发，阀片是塔板直接向上冲出，三个支脚，见图4-96，阀孔尺寸和升程等同标准F1浮阀，性能上与F1相比，压降、操作弹性减小，处理能力效率相当，效率稍减，抗堵性增强，塔板造价降低。为了便于加工，塔板材料为碳钢时厚度为3mm，为不锈钢时为2mm。

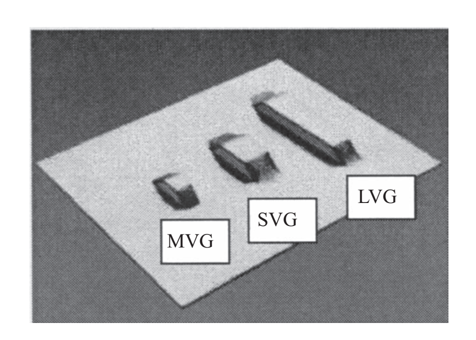


(a) V-0型固阀结构　　(b) V-0型固阀塔板

图4-96　V-0型固阀

4.6.4 V-grid系列固阀

20世纪70年代，Nutter公司V-grid LVG（梯形）问世，经几十年发展并多次改进，形成V-grid系列固阀，见图4-97。21世纪Nutter公司被苏尔寿化工收购，目前V-grid系列固阀为苏尔寿公司专利产品，并且有了新的发展——高效VGPlus塔板。



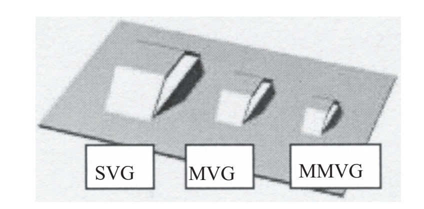


图4-97　V-grid系列固阀

V-grid系列固阀，有矩形和梯形两种，矩形为标准型，在塔盘板上冲压而成，与液体流动方向平行，尺寸如下：

LVG 130mm×32mm，SVG 60mm×32mm，MVG 38mm×19mm，MMVG 27mm×13mm，两种升程，根据工艺体系效率、压降、操作弹性、抗堵要求选定。图4-98为V-grid塔盘，图4-99为VGPlus塔盘。

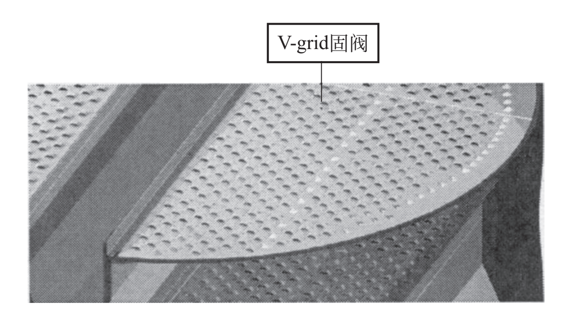


图4-98　V-grid固阀塔盘

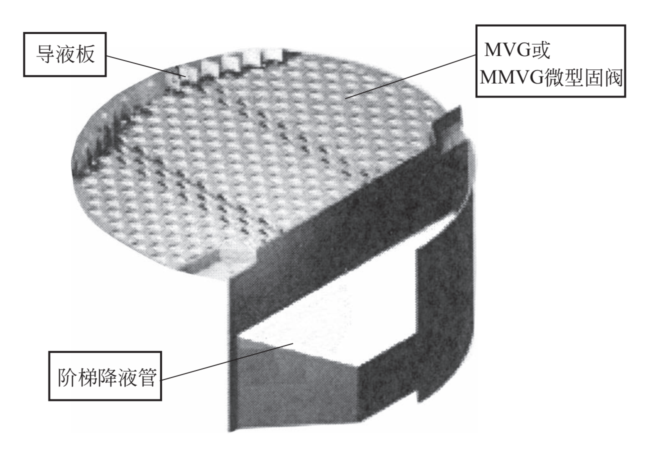


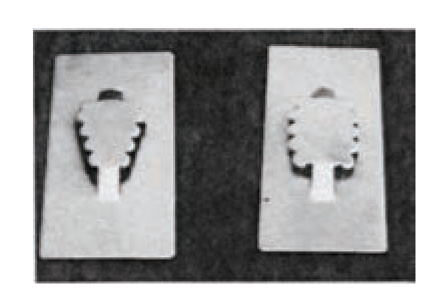
图 4-99　高效 VGPlus 塔盘

4.6.5　微型固阀

Koch-Glitsch 和 Kaiining 公司在开发了微型浮阀的同时也开发了其对应的固定阀，见图 4-100，阀体尺寸与升程等同其浮阀，与其浮阀相比大大降低了成本，增加了抗堵性能，处理能力相当，牺牲了些操作弹性，效率也稍低。



(a) Koch-Glitsch高效微型圆阀



(b) Kaiining高效微型固阀

图 4-100　高效微型固阀塔板

4.7　泡 罩 塔 板

1813 年泡罩塔板就有了工业塔中应用的案例，是工业上应用最早的塔型之一。

泡罩塔板的优点是操作稳定弹性大，特别是操作下限低，气液接触充分，塔板抗油污，不易堵塞。它致命的缺点是结构复杂耗材多，造价高，塔板压降大，能耗高。20 世纪 50 年代起，经济的筛孔塔板技术逐渐成熟而被广泛应用，随着效率高弹性大的浮阀塔板的出现并迅速推广，传统的泡罩塔板逐渐被取代。但在一些特殊场合，如在液量很小的体系，泡罩塔仍然有其优势。一些改进型的泡罩塔板，如 S 形泡罩，简化了泡罩结构、降低造价，抗堵性能强，在生产中也有一定的应用价值。

4.7.1　泡罩塔板的结构

泡罩塔板如图 4-101 所示。液体溢流方式和降液管的设置与一般塔板无异，可参见本章 4.3.2.1。鼓泡元件主要由升气管及泡罩构成，泡罩安装在升气管的上方，气体由升气管上升，经泡罩和升气管之间的回转通路，由泡罩下部的齿缝溢出液层，泡罩有圆形和条形两种，圆形

最为普遍。传统的圆泡罩，在我国已颁布行标（JB/T 1212—1999），其结构形状和参数如图 4-102所示，规格 DN80 和 DN100 见图 4-102(a)，规格 DN150 见图 4-102(b)，有碳钢和不锈钢两种材质。具体结构和有关尺寸列于表 4-15。泡罩的下部裙边可为光边，也可开设齿缝。泡罩直径多根据塔径大小加以选择，其参考值见表 4-14，对传质效率要求高的塔系选择直径小的泡罩。

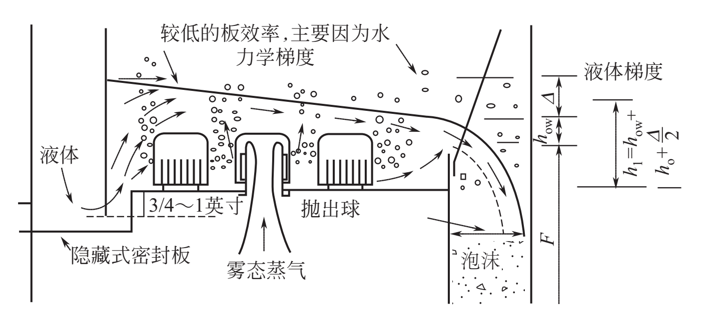
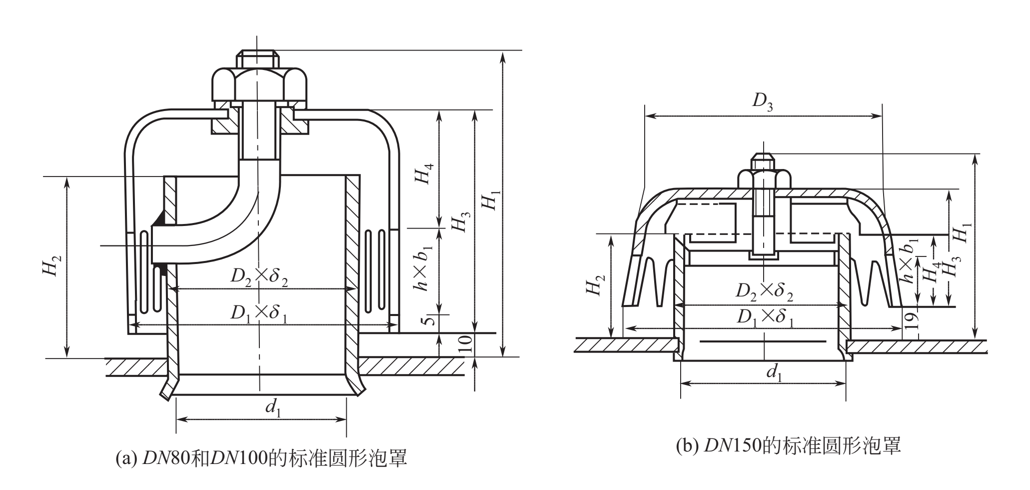


图 4-101　泡罩塔板

表 4-14　泡罩直径选取

塔径/m	泡罩直径/m
1.2	80
1.0～3.0	100
3.0 以上	150



(a) DN80和DN100的标准圆形泡罩　　(b) DN150的标准圆形泡罩

图 4-102　我国的标准圆形泡罩

表 4-15　我国的标准泡罩规格

名　　称	Ⅰ类(Q235F)			Ⅱ类(1Cr18Ni9)		
公称直径 DN	80	100	150	80	100	150
泡罩外径×壁厚 $D_1\times\delta_1$	80×2	100×3	158×3	80×1.5	100×1.5	158×1.5
泡罩顶部外径 D_3			152			152
升气管外径×壁厚 $D_2\times\delta_2$	57×3.5	70×4	108×4	57×2.75	70×3	108×4
总高度 H_1	95	105	107	95	105	107
升气管高度 H_2	57	62	64	57	62	64
泡帽高度 H_3	65	75	73	65	75	73
泡帽顶端至齿缝高度 H_4	40 35 30	45 42 38		40 35 30	45 42 38	
支架至泡罩底端高度 H_5			45			45
齿缝高度 h	20 25 30	25 28 32	35	20 25 30	25 28 32	35
齿缝宽度 b_1	4	5	$R4/\overset{\frown}{13.5}$	4	5	$R4/\overset{\frown}{13.5}$

续表

名　　称	Ⅰ类(Q235F)			Ⅱ类(1Cr18Ni9)		
齿缝数目 n	30	32	28	30	32	28
齿缝节距 f	$\overset{\frown}{8.38}$	$\overset{\frown}{9.82}$	$\overset{\frown}{17.7}$	$\overset{\frown}{8.38}$	$\overset{\frown}{9.82}$	$\overset{\frown}{17.7}$
升气管直径 d_1	55	68	106	55	68	106
升气管净面积 F_1/cm^2	16.06	25.85	73.05	17.16	27.75	73.05
回转面积 F_2/cm^2	25.12	38.94	78.50	26.68	43.21	78.90
环形面积 F_3/cm^2	19.84	30.90	80.00	21.04	35.39	85.10
齿缝总面积 F_4/cm^2	22.97 28.97 34.97	38.27 43.07 49.47	102.5	22.97 28.97 34.97	38.27 43.07 49.47	102.5
泡罩底面积 A_c'/cm^2	50.4	78.5	221.0	50.4	78.5	221.0
泡罩重/kg	0.68 0.67 0.66	1.11 1.09 1.08	1.40	0.56 0.55 0.54	0.88 0.87 0.86	1.40

泡罩在塔板上的排列通常为正三角形，也可为等腰三角形。泡罩中心距一般为泡罩直径的1.25～1.5倍，相邻泡罩外缘间距为25～75mm，以保证良好的气液接触。

由于升气管的结构，使泡罩塔板成为唯一的一种无泄漏的塔板。为了在检修时能放空塔板上的液体，在塔板上要专门开设排液孔，也称泪孔。排液孔一般设在靠近出口堰的附近，根据物系的清洁程度，孔径可选为3～8mm。

4.7.2 塔板压降

气相通过塔板的压降 Δp 为干板阻力 Δp_c、穿越齿缝的阻力 Δp_s（可以齿缝开度 h_s 表示）与穿越液层的阻力 Δp_1 之和，即

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_s+\Delta p_1 \tag{4-117}$$

（1）干板阻力 Δp_c

$$\Delta p_c=\xi g\,\rho_V\left(\frac{V_s}{nA_r}\right)^2 \tag{4-118}$$

式中 Δp_c——干板阻力，Pa；

n——每板泡罩个数；

V_s——气相负荷，m^3/s；

ξ——阻力系数；

A_r——每个泡罩的升气管面积，m^2。

ξ 的值为升气管、回转通路及环隙阻力各系数的总和，根据我国JB 1212—1999标准泡罩尺寸计算和修正后，推荐的 ξ 值如表4-16所示。

表4-16 阻力系数 ξ 值

泡罩直径/mm	ξ
80	0.20
100	0.25
150	0.30

（2）穿越齿缝的阻力 Δp_s

穿越齿缝的阻力 Δp_s 可由齿缝开度 h_s 计算。矩形齿缝的 h_s 计算公式为

$$V_s=1.69\frac{nA_{bs}}{h}h_s^{2/3}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_L}} \tag{4-119}$$

梯形齿缝的 h_s 计算公式为

$$V_s=0.673\frac{nA_{bs}}{h}\left[\frac{5r}{1+r}+\frac{2h_s}{h}\left(\frac{1-r}{1+r}\right)\right]\cdot h^{3/2}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-120}$$

式中　A_{bs}——每个泡罩的齿缝总面积，m^2；

r——梯形齿缝的顶边与底边之比；

h——齿缝高度，m；

其余符号意义同前。

(3) 穿越液层的阻力 Δp_l

可由塔板上液层高度 h_l 计算，h_l 与动液封 h_{ds}、气相速度、密度以及泡罩中心距有关，可用下式求之

$$h_l=\beta \cdot h_{ds}=\beta\left(h_{ss}+h_{ow}+\frac{\Delta}{2}\right) \tag{4-121}$$

式中　h_{ss}——静液封，m；

h_{ow}——堰上液流高度，m；

Δ——液面梯度，m；

β——物性系数，表 4-9。

4.7.3　负荷性能图[40]

泡罩塔的负荷性能图，由以下界限表示（图 4-103）。

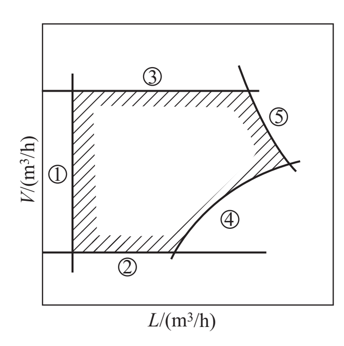


图 4-103　负荷性能

(1) 锥流线①

当液量相对气量很小时，齿缝的一部分无法保证液封，蒸汽将齿缝附近的液体全部吹开，使气液接触不良影响板效率。液封高度为 1.27cm 时，可避免上述情况，故由下式决定锥流线①

$$0.284i^{2/3}+100(h_w-h_{ch})\geqslant 1.27 \tag{4-122}$$

式中　i——液流强度，$m^3/(m \cdot h)$；

h_w——堰高，m；

h_{ch}——由塔板至泡罩齿缝顶的距离，m。

(2) 气相脉动线②

当气量相对液量很小时，气体鼓泡成脉动状断续通过液层，甚至液体由升气管倒流而下，从而影响塔板操作，为此要保证齿缝开度 h_s 不小于 12.7cm，并用下式确定脉动线②

$$0.149\left(\frac{V_s h}{n n_F b_w}\right)\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{1/2}=h_s^{5/2}\left(\frac{b_T}{b_w}\right)(3.59h-10^4 h_s^{5/2}) \tag{4-123}$$

式中　V_s——气相负荷，m^3/s；

n——每板泡罩数；

n_F——每个泡罩的齿缝数；

b_w——齿缝底的宽度，m；

b_T——齿缝顶的宽度，m；

h——齿缝高度，m；

h_s——齿缝开度，m。

(3) 齿缝吹开线③

气量相对于液量非常大，齿缝完全吹开，这时易发生过量液沫夹带，线③可由下式求取

$$u_{b,max}=C_e\left(\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}\right)^{1/3} \tag{4-124}$$

和 $$u_{\max}=u_{\mathrm{b},\max}nA_{\mathrm{e}}$$

式中 $u_{\mathrm{b},\max}$——以每个泡罩所占塔板面积计的允许气速，m/s；

C_{e}——气相通量因子，m/s；

A_{e}——每个泡罩所占塔板面积，m^2；

n——每板泡罩数。

（4）气流不均线④

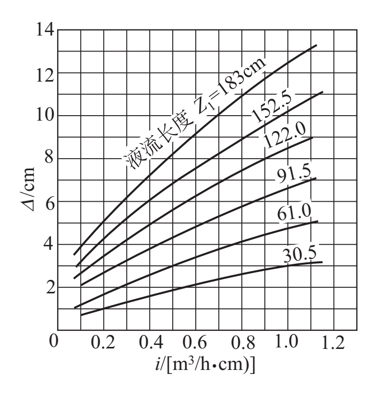


图 4-104 液量与液面梯度

当液量过大时，将产生较大的液面梯度 Δ，沿液流方向各排泡罩的压降将会有一定差别，差别过大时，将引起各排泡罩间气相分布不均。若已知液量，可由图 4-104 求得液面梯度 Δ。图中横坐标 i 为液流强度，$m^3/(h \cdot cm)$。当无进口堰时，取相当于塔板干板压降 Δp_{c} 的液柱高度 $h_{\mathrm{c}}=\Delta$；当有进口堰时，取 $h_{\mathrm{c}}=0.6\Delta$，于是由计算泡罩干板压降 Δp_{c} 的公式求出气量 V，由各个（V，L）点可得线④。

（5）降液管液泛线⑤

可根据降液管液泛的条件［式(4-67)］，由给定的液量 L 求出相应的允许气量 V，从而作出液泛线⑤。

4.8 网孔塔板[41～43]

4.8.1 概述

网孔塔板（又称 Perform 塔板），1969 年问世，国内对网孔塔板也进行了多年的实验研究，这是一种极致的斜喷型塔板——称为喷射型塔板更确切。气相高速通过塔板上可以开得更小的斜向开口吹过液层，在塔板上形成连续相，液相被吹成细小的液滴成为分散相。

网孔塔板具有处理量大、压降低、重量轻及特别适合于大型化等优点。尤其是在一定板效率下压降低的特点，适用于减压体系。其缺点是板效率低，操作弹性较小（一般为 2～3），不适用于小直径的塔，如在直径 1.2m 以下的塔中，其效率还不如一般塔。

4.8.2 网孔塔板的结构与性能

图 4-105 表示了网孔塔板的结构，塔板 1 由 1.5～2mm 延压金属薄板先冲孔后经拉伸而成，形成许多规则排列的定向开口作为气体通道，塔板开口形状如图 4-106 所示，定向开口的倾角在 10°～60°范围内，通常选为 30°，定向开口按一定的方向布置，保证液流按预期的方向运动。图 4-105(b) 中箭头表示了开口和液流的方向，由图可见：在塔板上分成若干狭长区，

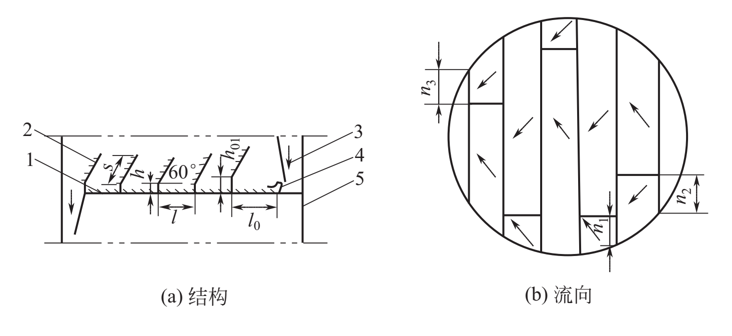


图 4-105 网孔塔板的结构

1—塔板；2—挡沫板；3—降液管；4—进口堰；5—塔体

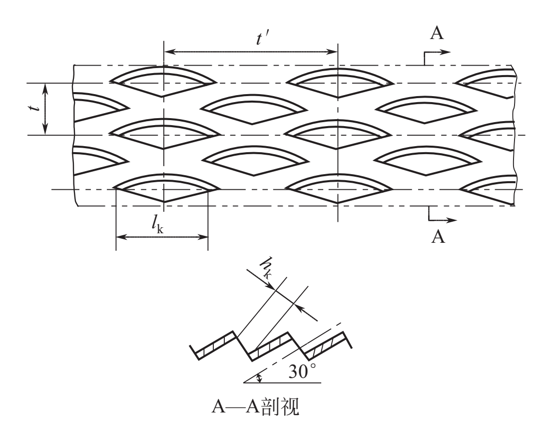


图 4-106　塔板开口形状

每一区可按定向开口的方向分开两部分，相邻两部分的开孔方向呈 90°角，当气液两相在塔板上流入另一区域时，流体流动方向发生 90°变化。在转折处两相流动产生旋转，相接触表面得到强烈更新，并避免了液体沿塔壁流动形成的死角。

网孔塔板上还装有倾斜的挡沫板 2（图 4-105），它采用同塔板一样的网孔塔板，但斜孔开口宽度为 6～8mm，挡沫板与水平方向夹角为 60°。

塔板上方装有挡沫板，挡沫板亦为压延金属薄板，上有定向斜孔，斜孔的有效张口宽度为 6～8mm。挡沫板与塔板的水平方向呈 60°，挡沫板的底部与塔板之间有一定的空隙，挡沫板的间距为 300～450mm。按挡沫板的位置，塔板被分成若干区段，每一区段又按塔板的开口方向分为两部分，相邻两部分的开口方向互呈 90°，而与液流方向均呈 45°，彼此交替变化。

实验观察，被喷射的液滴，一般均在挡沫板处被挡下来，有效降低了液沫夹带率。同时，挡沫板本身也是一个有效传质区，塔板空间得到充分利用。

4.8.3　塔径与板间距

(1) 气速上限

网孔塔板的气速上限一般由液沫夹带决定，推荐由以下公式计算。

当开孔率 $\varphi \geqslant 12\%$时

$$u_{o,\max}=1.40\frac{H_T^{0.33}(S/l)^{0.16}}{\varphi^{0.89}i^{0.10}}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-125}$$

当开孔率 $\varphi < 12\%$时

$$u_{o,\max}=0.188\frac{H_T^{0.33}(S/l)^{0.16}}{\varphi^{0.89}i^{0.10}}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-126}$$

式(4-125) 和式(4-126) 误差各在 6%和 5%以内。

式中　φ——基于全塔截面积的开孔率；

S——挡沫板宽度，m；

l——挡沫板间距，m；

H_T——塔板间距，m；

i——液流强度，$m^3/(m \cdot h)$；

ρ_V、ρ_L——气、液相密度，kg/m^3。

则上限空塔气速 $u_{\max}$为

$$u_{max}=\varphi u_{o,max} \tag{4-127}$$

正常操作时，取 $u_o=(0.7\sim0.8)u_{o,max}$。

（2）气速下限

以漏液 5%时的孔速作为网孔塔板的下限孔速，则

$$u_{o,min}=0.094h_k^{0.37}i^{0.15}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}} \tag{4-128}$$

式中　h_k——网孔塔板开口宽度，mm。

式(4-128) 的误差不超过 10%。

下限空塔气速 u_{min} 为

$$u_{min}=\varphi u_{o,min} \tag{4-129}$$

（3）塔径计算

由上限孔速可得适宜孔速 u_o 为

$$u_o=K_s\beta u_{o,max} \tag{4-130}$$

式中　K_s——安全系数，一般取 $K_s=0.6\sim0.8$；

　　β——物性系数，参见表 4-9。

计算空塔速度 u，可由下式

$$u=\varphi u_o \tag{4-131}$$

由此可计算塔径，考虑到液流长度、分区大小、数量及挡沫板的数量，最小塔径应达 1000～1200mm。

（4）塔板间距

网孔塔板板间距 H_T 由表 4-17 选取。

表 4-17　塔板间距 H_T

塔径/mm	塔板间距/mm							塔径/mm	塔板间距/mm						
1200～2400	350	400	450	500	600			3200～6400					600	700	800
2400～3000		400	450	500	600	700		＞6400						700	800

4.8.4　板面布置

网孔塔板在正常操作时，可分为两个区，气液接触区（网孔板区）和液流区，包括受液盘、进口堰和降液管。

（1）开孔形状及开孔率

塔板开孔形状见图 4-106。网孔塔板的各种开口尺寸及应用范围见表 4-18 和表 4-19。

表 4-18　网孔塔板开口尺寸　　mm

开口尺寸		塔盘板编号							
		P-2.5	P-3	P-3.5	P-4	P-4.5	P-4.7	P-5	挡沫板
开口宽度 h_k		2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	4.7	5.0	7.0
开口长度 l_k		15	16	16	18	18	18	20	24
孔中心距	a	38	38	38	38	38	38	38	38
	b	9.2	10.0	10.28	10.50	10.65	10.85	10.91	13.8
单孔面积 A_o/mm²		22.5	31.6	40.4	44.4	50.5	53.2	53.5	101
网孔板开孔率 φ_a/%		12.1	16.6	20.6	22.2	25.0	25.8	28.7	38

表 4-18 中的 φ_a 是基于开孔区面积计算的开孔率。

表 4-19 网孔塔板开口尺寸及应用范围

开口宽度/mm	应用范围	开口宽度/mm	应用范围
2～3	大液量、小气量或加压蒸馏、吸收	4.5～5	减压蒸馏、吸收
3～4.5	常压蒸馏、吸收	6～8	挡沫板

网孔塔板的开孔率 φ 与网孔板的开孔率 φ_1 及塔板有效开孔区面积分率 φ_2 有关。

以下给出网孔板的开孔率 φ_1

$$\varphi_1=\frac{\text{开孔面积}}{\text{网孔板面积}}\times 100\%$$

$$=\frac{2A_o}{tt'}\times 100\% \tag{4-132}$$

式中 A_o——单孔面积，以剪纸称量法测定，mm^2；

t、t'——分别为网孔的孔间距、排间距，mm。

塔板的有效开孔区面积分率 φ_2 为

$$\varphi_2=\frac{\text{塔板有效开孔区面积}}{\text{塔截面积}}=\frac{A_T-2A_f-\Sigma A_i}{A_T} \tag{4-133}$$

式中 A_T——塔截面积，m^2；

A_f——降液管面积，m^2；

ΣA_i——周边及支承梁所占面积之和，m^2。

网孔塔板开孔率 φ 为

$$\varphi=\frac{\text{开孔面积}}{\text{塔截面积}}\times 100\%=\varphi_1\varphi_2 \tag{4-134}$$

塔板的开孔率与开口尺寸直接相关，开口大，开孔率也大，适用于处理量大的场合，但操作弹性及板效率均有所下降。工业上网孔的有效张开高度一般为 2～5mm，开孔率 φ 的范围为 5%～20%，一般为 10%～16%。挡沫板网孔板的开孔率应不小于网孔板开孔率 φ_1 的 1.5～2.0 倍。

(2) 网孔板的结构尺寸及布置

网孔板结构尺寸主要是指挡沫板的安装位置，其中包括进口堰到第一块挡沫板的距离 l_{01}、挡沫板的间距 l、挡沫板与塔板之间的间隙 h_{01} 和 h（见图 4-105），这些参数主要取决于液流强度 i。

① 间距 l_{01} 和 l。一般，$l_{01}=350\sim500$mm，$l=300\sim450$mm，且 $l_{01}\geqslant l$，当塔径和液流强度大时取较大值，反之取较小值。

② 间隙 h_{01} 和 h。当液流强度 $i\leqslant 30m^3/(h\cdot m)$时，取 $h=20\sim30$mm，$h_{01}=30\sim50$mm；当液流强度 $i\geqslant 30m^3/(m\cdot h)$时，取 $h=30\sim60$mm。

$$h_{01}=\left[10\left(\frac{i}{3}-5\right)-0.40(l_0-350)\right]\frac{l_w}{l_{s1}} \tag{4-135}$$

式中 l_{s1}——第一块挡沫板的长度，m。

其余符号意义同前。

③ 挡沫板的宽度 S 有 150mm、200mm、250mm、300mm 四种。挡沫板宽度大、液沫夹带少，操作上限高，操作弹性大，可提高处理量。一般可取 $S/l=0.5\sim0.7$，以 0.7 为最佳。

S 值不宜超过 300mm。挡沫板宽度与空塔气速的关系见表 4-20，挡沫板宽度与板间距的关系参考表 4-21。

表 4-20　挡沫板宽度与空塔气速关系

挡沫板宽度/mm	150	200	250	300
空塔气速(空气)/(m/s)	2.82	2.94	3.05	3.15
相对比值	1	1.04	1.08	1.11

表 4-21　塔板间距与挡沫板宽度

塔板间距/mm	挡沫板宽度/mm
300～400	150
450～600	150～200
600～800	150～300

④ 挡沫板的块数。每层塔板不能少于 3 块，否则板效率降低。

⑤ 网孔板的布置。按照上述推荐的 l_{01}、l 值，将塔板分成若干条，每条又分成一个大块和一个小块。

网孔塔板的开口方向，如图 4-105 所示，相邻两块网孔塔板的开口方向互成 90°，且与液体主流方向成 45°，大小两块交替而变。小块的长度应适当，设计时，推荐取小块短边长度 $n_1=(0.7\sim1.0)l$，第一条及最末一条网孔板的小块长度 n_2 稍长些，可取 $n_1<n_2<\frac{1}{3}l_w$。

(3) 溢流堰和降液管

① 流型选择。塔径为 ϕ1200～4000mm，常选单溢流；塔径为 ϕ2600～12000mm，常选双溢流；而塔径在 ϕ2600～4000mm，既可用单溢流也可用双溢流，液流强度较大时，采用双溢流为宜。

② 进口堰。网孔塔板属喷射型塔板，一般不设出口堰，为减少塔板泄漏，需设特殊型式的进口堰。推荐进口堰结构如图 4-107 所示。

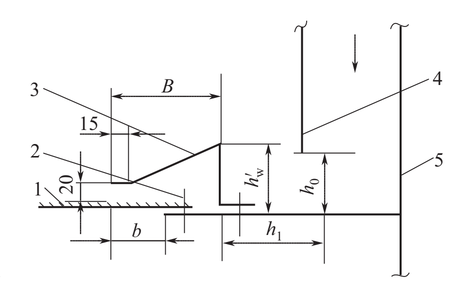


图 4-107　进口堰

1—网孔塔板开孔区；2—螺栓；3—进口堰；4—降液管；5—塔体

此结构可避免进入塔板液层高峰的直接泄漏，同时，通过进口堰伸入塔板开孔区的长度 b 加大气流喷射动能，使流入的液体尽快进入喷射状态。b 值一般为 20～60mm，可按下式计算。

$$b=(2.45i+30.6)\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{1/6} \tag{4-136}$$

式中　b——进口堰伸入塔板开孔区的长度，mm；

ρ_V、ρ_L——气、液相密度，kg/m³。

进口堰的宽度 B，一般取 $B\geqslant b+40$mm。进口堰的高度 h_w 由液封条件确定，可取 $h_w=h_0+(0\sim30)$mm，其中，h_0 为降液管的底隙。进口堰到降液管的距离 h_1，取 $h_1\geqslant h_0$。

③ 降液管。推荐用弓形降液管。降液管的尺寸主要根据液体在降液管内的流速和停留时间而定：

液体在降液管内流速 $u_d\leqslant0.1$m/s；

液体在降液管内的停留时间 $\tau\geqslant4\sim7$s；

液体流经降液管底隙处的流速 u_b 一般为 0.1～0.3m/s，以此确定降液管底隙 h_0 的尺寸。

大直径塔或降液管面积超过全塔截面积的 12%时，应采取倾斜式降液管，以使气液更好的分离。倾斜式降液管出口端的流速不大于 0.18m/s。

4.8.5 流体力学计算

(1) 塔板压降

对于网孔塔板，正常操作为喷射态，所以由液体表面张力产生的压降可忽略不计，即塔板压降 h_p 为干板压降 h_c 和有效液层阻力 h_l 之和。

① 干板压降 h_c

$$h_c=\xi\frac{u_o^2}{2g}\cdot\frac{\rho_V}{\rho_L}\times10^3;\quad \text{mm 液柱} \tag{4-137}$$

其中

$$\xi=\frac{1.95}{h_k^{0.2}} \tag{4-138}$$

式中 ξ——干板阻力系数；

h_k——网孔板开口宽度，mm。

② 有效液层阻力 h_l

$$h_l=0.83i_m^{0.84};\quad \text{mm 液柱} \tag{4-139}$$

其中

$$i_m=\frac{l_w}{l_m}\cdot i \tag{4-140}$$

式中 i_m——平均液流强度，$m^3/(h\cdot m)$；

i——液流强度，$m^3/(h\cdot m)$；

l_w——堰长，m；

l_m——平均液流宽度，m。

平均液流宽度 l_m 可按下式求得

单溢流时

$$l_m=\frac{D+l_w}{2} \tag{4-141}$$

双溢流时

$$l_m=\frac{l_{w1}+l_{w2}}{2} \tag{4-142}$$

式中 l_{w1}、l_{w2}——双流型塔板相邻两塔板的进口堰长，m。

(2) 液沫夹带

网孔塔板在操作气速下的液沫夹带可用下式计算

$$e_v=10\left(\frac{u_o}{u_{o,max}}\right)^m;\quad \text{kg 液/kg 气} \tag{4-143}$$

当塔板开孔率 $\varphi\geqslant12\%$时，$m=5.5$。

当塔板开孔率 $\varphi<12\%$时，若液流强度 $i>45m^3/(m\cdot h)$，$m=5.5$；若液流强度 $i\leqslant45m^3/(m\cdot h)$，$m=7.0$。

式中 $u_{o,max}$——用式(4-125) 或式(4-126) 计算。

(3) 泄漏

网孔塔板的相对漏液量可用下式估算

$$e_L=5\left(\frac{u_{o,min}}{u_o}\right)^{5.5};\ \% \tag{4-144}$$

式中，$u_{o,min}$用式(4-121) 求得。当 $u_o=u_{o,min}$时，$e_L=5\%$。网孔塔板正常操作时，应基本上不漏液。

(4) 液泛

当限定液沫夹带不超过 10%，为避免液泛，应对降液管内的清液层高度 H_d 加以限制，

从式(4-39)知

$$H_d = h_p + h_L + h_d = h_p + h_w + h_{ow} + h_d$$

对于网孔塔板

堰上液流高度 $h_{ow} = 2.84 i^{2/3}$ mm液柱 (4-145)

流体流经降液管的阻力为 $h_d = 0.2 u_b^2 \times 10^3$； mm液柱 (4-146)

式中 u_b——液体流经降液管底部的速度，m/s；

h_d——液体流经降液管底部的阻力，mm液柱；

h_w——堰高，mm；

i——液流强度，$m^3/(m \cdot h)$。

为避免泛塔，应满足下式

$$H_d \leqslant (0.35 \sim 0.5) H_T \tag{4-147}$$

对于易起泡的物系，H_d 应取低值。

(5) 计算示例

用网孔塔板改建一 ϕ6400mm减压塔，要求对其中某塔段进行开孔率选择和流体力学计算。

已知：该塔空塔气速 $u = 2.46$m/s，液流强度 $i = 23 m^3/(m \cdot h)$，$\rho_V = 0.571 kg/m^3$，$\rho_L = 636 kg/m^3$，堰长 $l_w = 4600$mm，由结构设计，$S/l = 0.70$，$\varphi_2 = 0.624$，$H_T = 800$mm。

解 ① 开孔率的选择

a. 初选。由式(4-148)

$$u' = u\sqrt{\frac{\rho_V \times 1000}{\rho_L \times 1.20}} = 2.46 \times \sqrt{\frac{0.571 \times 1000}{636 \times 1.20}} \text{m/s} = 2.13 \text{m/s} \tag{4-148}$$

根据表4-19选几种不同开口的网孔板计算

取P-4.5，$\varphi_1 = 25\%$，则

$$\varphi = \varphi_1 \varphi_2 = 0.25 \times 0.624 = 15.6\%$$

则与空气-水相当的孔速 u_o' 为

$$u_o' = \frac{u'}{\varphi} = \frac{2.13}{0.156} \text{m/s} = 13.7 \text{m/s}$$

取P-4，$\varphi_1 = 22.2\%$，则

$$\varphi = 0.222 \times 0.624 = 13.8\%$$

$$u_o' = \frac{2.13}{0.138} \text{m/s} = 15.4 \text{m/s}$$

取P-3.5，$\varphi_1 = 20.6\%$，则

$$\varphi = 0.206 \times 0.624 = 12.8\%$$

$$u_o' = \frac{2.13}{0.128} \text{m/s} = 16.6 \text{m/s}$$

P-4、P-3.5的计算结果符合 $u_o' = 14 \sim 17$m/s的经验范围，又因液流强度 i [$= 23 m^3/(m \cdot h)$] 数值不大，u_o'宜取较低值，所以初选 $\varphi = 13.8\%$。

b. 校核。在正常操作条件下

$$u_o = \frac{u}{\varphi} = \frac{2.46}{0.138} \text{m/s} = 17.8 \text{m/s}$$

由式(4-125)

$$u_{o,max}=1.40\frac{H_T^{0.33}(S/l)^{0.16}}{\varphi^{0.89}i^{0.10}}\cdot\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}}$$

$$=1.40\times\frac{800^{0.33}\times0.70^{0.16}}{13.8^{0.89}\times23^{0.1}}\times\sqrt{\frac{636-0.571}{0.571}}\text{ m/s}$$

$$=28.3\text{m/s}$$

∴ $\frac{u_o}{u_{o,max}}=\frac{17.8}{28.3}=0.63<0.8$　符合要求。

由式(4-128)

$$u_{o,min}=0.094h_k^{0.37}i^{0.15}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}}$$

$$=0.094\times4^{0.37}\times23^{0.15}\sqrt{\frac{636-0.571}{0.571}}\text{ m/s}$$

$$=8.4\text{m/s}$$

∴ $\frac{u_o}{u_{o,min}}=\frac{17.8}{8.4}=2.12>1.5$　符合要求。

结论：选用 P-4 网孔板，开口宽度 $h_k=4$mm，塔板开孔率 $\varphi=13.8\%$是适当的。

② 流体力学校核

a. 塔板压降。由式(4-137)

$$h_c=\xi\frac{u_o^2}{2g}\cdot\frac{\rho_V}{\rho_L}\times10^3$$

$$=1.48\times\frac{17.8^2}{2\times9.81}\times\frac{0.571}{636}\times10^3\text{mm}=21.5\text{mm 液柱}$$

其中 $$\xi=\frac{1.95}{h_k^{0.2}}=\frac{1.95}{40.2}=1.48$$

由式(4-139)

$$h_l=0.83i_m^{0.84}$$

由于采用单溢流，所以平均溢流宽度 l_m 为

$$l_m=\frac{D+l_w}{2}=\frac{6.4+4.6}{2}\text{m}=5.5\text{m}$$

则 $$i_m=\frac{l_w}{l_m}i=\frac{4.6}{5.5}\times23=19.2\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{h})$$

所以 $$h_l=0.83\times(19.2)^{0.84}=9.95\text{mm 液柱}$$

总板压降 $$h_p=h_c+h_l=21.5+9.95=31.5\text{mm 液柱}$$

b. 液沫夹带。由式（4-143）

$$e_v=10\left(\frac{u_o}{u_{o,max}}\right)^m$$

$$=10\times(0.63)^{0.55}=0.79\%<10\%\text{，符合要求}$$

式中，m 是根据 $\varphi<12\%$取值的。

c. 漏液。由式(4-144)

$$e_L = 5\left(\frac{u_{o,min}}{u_o}\right)^{5.5}$$

$$= 5\times\left(\frac{8.4}{17.8}\right)^{5.5} = 0.08\% < 5\%$$，符合要求

d. 液泛。在正常操作情况下，降液管内清液层高 H_d 按式(4-39) 计算。

选 h_w＝50mm（按进口堰高），h_o＝45mm

$$h_{ow} = 2.84 i^{2/3} = 2.84\times 23^{2/3}\text{mm} = 23\text{mm}$$

则
$$h_L = h_w + h_{ow} = (50+23)\text{mm} = 73\text{mm}$$

$$h_d = 0.2u_b^2\times 10^3 = 0.2\times\left(\frac{i}{3600h_o}\right)^2\times 10^3$$

$$= 0.2\times\left(\frac{23}{3600\times 0.045}\right)^2\times 10^3\text{mm} = 4\text{mm}$$ 液柱

∴
$$H_d = h_p + h_L + h_d$$

$$= (31.5+73+4)\text{ mm} = 108.5\text{mm}$$ 液柱

因为 H_T＝800mm，108.5＜0.5×800，设计安全。

4.9 垂直筛板

4.9.1 概述

垂直筛板（vertical sieve tray，VST）是一种喷射型塔板，20 世 60 年代由日本三井造船公司开发，其后又进行了改进，见图 4-108，简称 New VST[44]。这种塔板的最大优势是处理能力大。

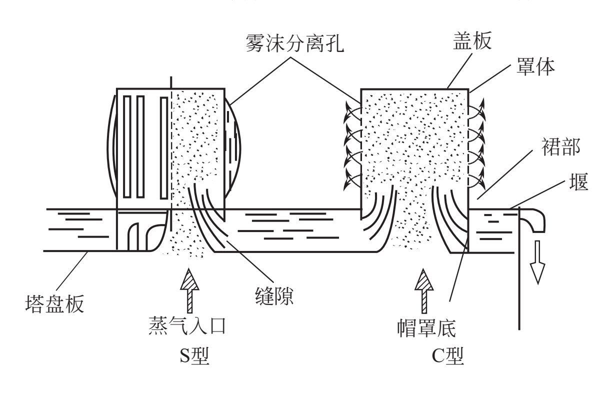


图 4-108 两种 New VST 塔板

20 世纪 80 年代初，我国有几所大学与研究所同时对 New VST 结构性能进行深入研究，并在此基础上提出了诸多改进与创新，国内研发的新一代垂直筛板被统一命名为立体传质塔板。在国内，这类塔板种类很多，各家在结构尺寸上有差异，都有各自专利权，但在整体塔板设计合理的前提下，它们的性能还是相近的，应用者需对各家传质元件的结构差异加以关注与分析。其中河北工业大学对这类塔板研究应用较多较广，提供的设计方法也比较完善，本小节主要介绍河北工业大学的 CTST 立体传质塔板性能，同类塔板可以借鉴。

4.9.2 CTST 立体传质塔板的结构与特点

CTST 以充分利用塔板空间作为传质区域的目的，在罩体单元结构设计上做了优化，如图 4-109 所示。CTST 的核心部件为具有梯矩形立体结构的帽罩单元，由喷射板、端板和分离板组成。喷射板开有喷射孔，其底端与塔板之间留有一定高度的缝隙，称为底隙，底隙是液体进

入罩内的通道。端板与喷射板组成帽罩的罩体，并兼有固定和支撑的作用。分离板设置在罩体顶部，起到分离气液两相的作用。在分离板与喷射板之间设有气液两相流动的通道。罩体对应的塔板上开有适当尺寸的矩形孔，即板孔，这是气相的通道。帽罩安装在塔板上时，可以独立成为一个单元，也可以将多个帽罩组合在一起。

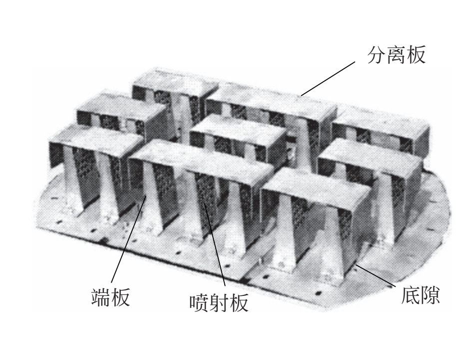


图 4-109　立体传质塔板（CTST）

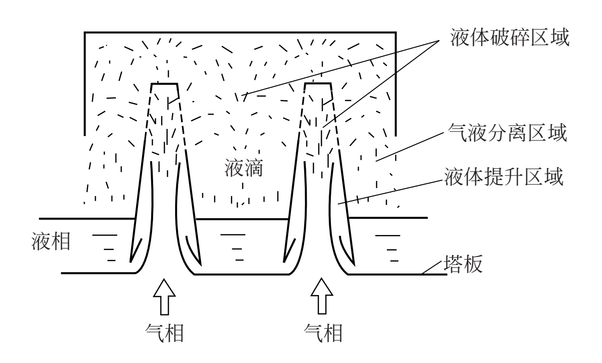


图 4-110　立体传质塔板（CTST）操作状态

CTST 正常操作时以气相为连续相，液相为分散相。气液两相通过帽罩的流动过程大体上可以分为三个阶段：液体提升阶段、液体破碎阶段、气液分离阶段，如图 4-110 所示。当塔板上的液体从帽罩底隙进入到罩内时，受到从板孔进入罩内的气相的强烈剪切作用，沿喷射板及端板的壁面以液膜的形式被向上提拉，气体则集中在帽罩的中心区形成核心气流。这个阶段以液体的提升为主要特征，称为液体的提升阶段。当液膜流动上升至喷射板的筛孔区时，液膜被破碎，一部分气体夹带着破碎的液滴从筛孔喷射出罩外。另一部分流体直接冲向顶部的分离板，受到分离板阻挡液体被进一步破碎，随后从罩顶两侧通道喷出罩外。在相邻的两个帽罩之间，相向喷出的两相流又一次碰撞、聚并和破碎。这个阶段以液体的破碎分散为主要特征，称为液体破碎阶段。在液体充分破碎之后，气体绕过分离板上升进入到上一层塔板，液滴则回落到塔板上的液相中，完成气液两相的分离。因此，将这个阶段称为气液分离阶段。液体从进口堰经过塔板帽罩区至出口堰的整个过程中，是一个被反复提升、破碎以及回落的过程。

CTST 的技术特性主要体现在以下几个方面：

① 气、液相负荷高。一方面，受分离板的影响，CTST 的雾沫夹带量很少，塔内可以承受更高的气相负荷；另一方面，CTST 塔板上基本上是清液层，流入降液管时几乎不含气泡，在降液管中的通过能力可成倍提高。

② 气相在通过塔板时，不必克服由液层静压产生的阻力，并改善了 New VST 的罩内憋压现象，因此具有较低的塔板压降。

③ 气液两相通过帽罩时为并流喷射过程，气相连续，液相高度分散，促进传递。

④ 气液两相喷出罩外的方向与板上液流方向垂直，几乎没有液体回喷至液流上游。操作时帽罩具有吸液能力，板上液位梯度小，返混程度低。

⑤ 气液在罩内高速流动，具有自冲刷能力，不易结垢和堵塞。

⑥ 在处理易发泡物系时，塔板自身没有发泡机制，而且喷下的液滴还具有一定的消泡功能。

⑦ 帽罩结构本身有助于增强塔板的刚性，塔板整体没有活动部件，使用周期长。

4.9.3　立体传质塔板的流体力学性能

塔板结构以及气液流动方式的不同，使得立体传质塔板除了具有常规的流体力学性能外，

还具有一些特有的性能，将在本节中予以介绍。

（1）塔板压降

立体传质塔板压降产生的机理与常规塔板不同，CTST 操作时气体不穿过板上液层，不用克服液层产生的静压。气体通过塔板的能量损失一方面用于克服干板阻力，另一方面主要用于提升和破碎液体。因此，CTST 板压降的大小除了受板孔气速影响外，还与液体提升量和液体的分散程度密切相关。由于液体分散程度较难确定，目前关于 CTST 板压降的计算式仍多采用干板阻力与液层阻力加和的形式，如式(4-149)[45]

$$h_w = 3.14\frac{u_0^2\rho_G}{2g\rho_L} + 0.825h_L \tag{4-149}$$

式中，h_w 为湿板压降，mm 液柱；u_0 是板孔气速，m/s；h_L 为板上液层高度，mm。

图 4-111 为在同一实验塔内测得的 CTST 与 New VST 和 F1 浮阀的湿板压降的比较。CTST 的湿板压降比 New VST 低约 10%，在低气相负荷时与 F1 浮阀塔板相当，但在高气相负荷时则远低于 F1 浮阀塔板。

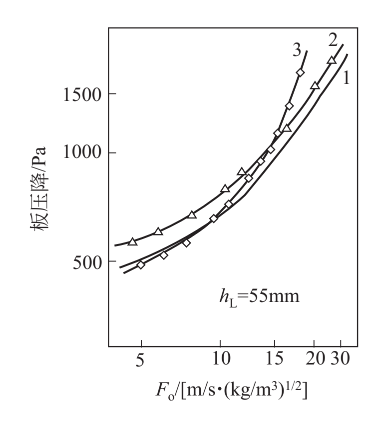


图 4-111　三种塔板压降的比较
1—CTST；2—New VST；
3—F1 浮阀

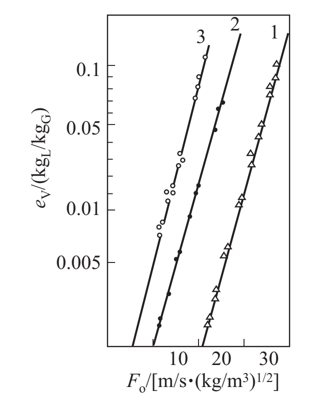


图 4-112　三种塔板雾沫夹带的比较
1—CTST；2—New VST；
3—F1 浮阀

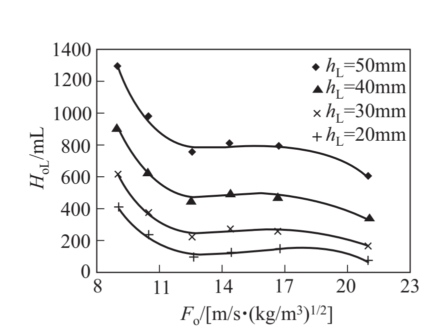


图 4-113　CTST 空间持液量的变化趋势

（2）气、液相负荷限

CTST 气、液相负荷下限与常规塔板没有多大差别，气相下限同样受漏液控制。以漏液量达到液体流量的 10%为操作下限时，CTST 的板孔动能因子 F_0 一般在 4～7m/s·(kg/m³)$^{1/2}$。

液相负荷的上限主要取决于降液管的通过能力。由于 CTST 板上液层基本处于清液状态，流入降液管液体的含气率几乎为零，液体在降液管中的通过能力显著增强，而不易产生降液管液泛。这就使 CTST 的液相负荷上限大幅度提高。如果常规鼓泡塔板的液体含气率按 50%计算的话，CTST 降液管的通过能力则可以提高一倍左右。换言之，在设计中液体在降液管停留时间的下限还可再降低一半左右。

塔板的气相负荷上限一般受过量雾沫夹带或液泛限制，对于 New VST 塔板，也可能受“底隙吹出”的限制。“底隙吹出”是指由于罩内流动阻力过大，气体直接从罩体底隙吹出，使液体也无法进入罩内。对于 CTST，实验结果表明，在罩内的底隙附近存在不同程度的负压，促进液体被吸入罩内。不会出现 New VST 存在的“底隙吹出”现象。另外，由于降液管通过能力的增强，也不易发生液泛。因此，CTST 的气相负荷上限主要由过量雾沫夹带所控制。在同一座实验塔中，用空气-水系统测得的 CTST、New VST 和 F1 浮阀的雾沫夹带量如图 4-112

所示。可见 CTST 的气相负荷上限比 New VST 和 F1 明显提高，在实际应用中 CTST 的空塔动能因子已经达到 $3.7\text{m/s}\cdot(\text{kg/m})^{1/2}$。由实验数据关联得到的雾沫夹带的计算式为式(4-150)[46]。

$$e_V = 2.57\times 10^{-8} F_o^{4.725} h_L^{0.402} \tag{4-150}$$

式中，e_V 为雾沫夹带量，kg_L/kg_G。

(3) 液体提升量

立体喷射塔板的传质区域主要在塔板空间，液体只有被气体提升并破碎后才能与气相充分接触。所以，液体提升量是立体喷射型塔板的重要性能参数之一，对板压降、雾沫夹带量、传质效率等都有重要影响，是板上两相流理论分析以及板效率计算的依据。液体提升量即气相通过塔板及帽罩的过程中所提起的液体量，它反映了气体通过帽罩提升液体的能力。不同的研究者对液体提升量提出了不同的描述方法，如以单位时间为基准、以单个帽罩为基准、以单位长度提升周边为基准等。文献［47］为了较好反映不同结构帽罩中气相对液相提升能力的差异，提出了相对液体提升量的概念，即：单位质量气体通过喷射罩提升并经喷射孔喷出罩外的液体质量，单位为 kg_o/kg_o。

液体提升量与帽罩结构、流体物性及操作条件有关。文献［48］从能量衡算的角度出发建立了 CTST 单帽相对液体提升量的数学模型，但模型形式比较复杂，模型参数较多，应用起来不是很方便。文献［47］在给定帽罩结构尺寸情况下，利用空气-水作为实验物系，分析了操作条件对液体提升量的影响。结果显示，板上液层高度是液体进入罩内的推动力，有利于液体提升；而板孔气速的增大只有在较低气速范围内引起液体提升量的增加，此时的板孔基本处于漏液状态。塔板正常操作以后，液体提升量随板孔气速的增大而减小。另外，在一定范围内，帽罩底隙高度的增加也会使液体提升量增大，但当底隙高度超过 10mm 时，液体提升量则基本上不再增加。该文献给出的计算相对液体提升量的关联式为

$$q = 1.14(-0.093h_o^2 + 2.206h_o - 3.903)\times(h_L - 11.192)F_o^{-1.35} \tag{4-151}$$

式中，q 为相对液体提升量，kg_o/kg_o；h_o 为罩体底隙，mm。

研究表明，CTST 的相对液体提升量通常在 $2\sim10kg_o/kg_o$ 之间，最大可达到 $12kg_o/kg_o$，也就是说，1kg 的气体经过帽罩时最多可以提升起 12kg 的液体，而相同操作条件下的 New VST 最大相对液体提升量只有 $7kg_o/kg_o$ 左右。可见，由于结构的改进使 CTST 帽罩单元的液体提升能力比 New VST 大幅度提高。

(4) 空间持液量

空间持液量是指塔板液层以上空间所持有的液体量。在液体提升量一定时，空间持液量的大小在一定程度上反映了液体在塔板空间的停留时间。立体喷射塔板传质区域主要集中在塔板空间，塔板空间的持液量对气液两相之间的传质有着直接的影响。

一般情况下，提升的液体越多，空间持液量也就越多，所以影响液体提升量的因素对空间持液量也会产生影响。图 4-113 给出了 CTST 空间持液量的变化趋势。板孔气速是影响 CTST 空间持液量的关键因素。一方面，当气速增大时，液体提升量减小，导致空间持液量降低；而另一方面，随着气速增大，液滴下落时的阻力增大，在塔板空间的停留时间增长。同时，由于气速增大，液滴粒度更加细小，也使其下落过程阻力增大，造成空间持液量的增加。从整体上看，在低气速阶段，液体提升量的影响处于主导地位，空间持液量随气速的增加下降很快。气体进一步增加，液滴下落过程受到的阻力越来越明显，空间持液量下降的趋势逐渐缓和，趋于基本不变。文献［49］给出的 CTST 空间持液量的计算式为

$$H_{oL}=54.45F_o^{-1.495}h_L^{1.676} \tag{4-152}$$

式中，H_{oL}为空间持液量，mL。

在相同操作条件下，CTST 的液体提升量比 New VST 提高了 30%以上，而空间持液量却比 New VST 有所降低。这是由于 New VST 帽罩顶部存在流动死区，液体滞留量大，虽然液体提升量较小，但空间持液量却较高。而 CTST 的分离板与喷射板间有敞开的液流通道，有效地克服了罩内滞液问题。从传质角度而言，滞留液体造成了气液接触传质的死区。另外，高提升量和低持液量，意味着液体在空间的停留时间短，在罩内外循环次数多，表面更新快，利于传质。

（5）液滴群的粒度分布和平均粒径

对于以分散液滴为传质核心的立体喷射型塔板，液滴群的粒度分布情况决定着气液两相之间的接触面积大小，它和液体提升量、空间持液量一样是决定传质效率的关键性能参数之一。

CTST 在正常操作范围内的液滴群粒度分布情况如图 4-114 所示。结果表明，直径小于 2mm 的液滴在数量上占液滴总数的绝大多数。气相速度对液滴粒度分布的影响较为明显，气速越高，小液滴所占比重就越大，液体的分散程度越高。在相同气速、不同液层高度情况下，随着液层高度的增大，液滴分散程度略有降低，但不很明显。

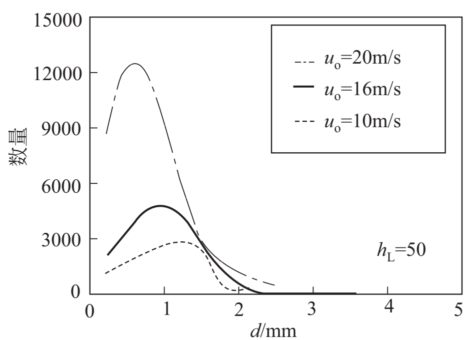


图 4-114　不同气速时液滴群粒度的数量分布

方便起见，人们总倾向于用分布函数来描述液滴粒度的分布规律。常见的分布函数有 Rosin-Rammler 分布、Nukiyama-Tanasawa 分布、对数分布函数等。经过分布函数检验发现，CTST 操作时的液滴群的粒度分布规律更符合 Rosin-Rammler 分布函数的特征，其关系式为

$$1-\nu=e^{-\left(\frac{d}{\bar{d}}\right)^{\delta}} \tag{4-153}$$

式中，ν 表示粒径不超过 d 的所有液滴的体积占液滴总体积的比率；δ 是分布状况的参数，反映了液滴粒度的分布范围，δ 越大，分布函数曲线越陡，液滴粒度分布的范围越窄；$\bar{d}$ 为液滴群的特征尺寸，是液滴粒度大小的反映。图 4-115 和图 4-116 是这两个参数随板孔气速变化的趋势。

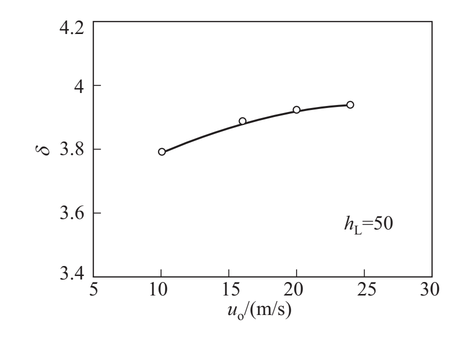


图 4-115　液滴粒度分布状况参数的变化趋势

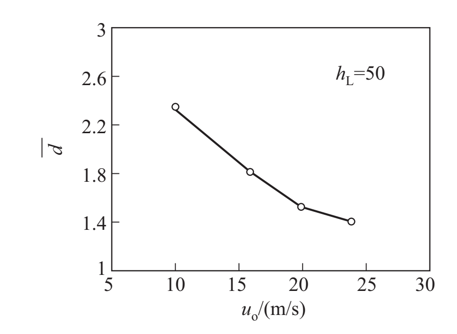


图 4-116　特征直径的变化趋势

平均粒径是液滴群的另一个重要参数，对于传质过程而言，Sauter 平均粒径 d_{32} 更具有实际意义。符合 Rosin-Rammler 分布函数的 d_{32} 可以由式(4-154) 计算得到。对 CTST 而言，平

均粒径 d_{32} 的变化趋势与特征直径 $\overline{d}$ 基本一致，但相同操作条件下 d_{32} 的绝对值一般比 $\overline{d}$ 小。正常操作范围内，d_{32} 的值一般处于 1～2mm。

$$d_{32}=\frac{\overline{d}}{\Gamma\left(1-\frac{1}{\delta}\right)} \tag{4-154}$$

式中，$\Gamma(c)$ 为广义阶乘函数。

4.9.4 立体传质塔板的传质性能

（1）帽罩单元传质量的分布

CTST 帽罩单元的气液流动在不同区域具有不同的特点，决定了传质的机理和传质速率。在液体提升段主要表现为核心气流与类环状液膜之间的对流传质；罩内液体破碎段的传质速率则主要取决于液体的分散程度及更新速度；而罩外部分的传质则更多地取决于相邻帽罩喷出的流体之间碰撞破碎的程度。将上述各阶段按表 4-22 划分为不同的传质区域。利用二氧化碳-空气-水物系进行实验，得到的不同区域的传质量分布如图 4-117 所示。表 4-23 为图 4-117 中的 7 种不同操作条件。

表 4-22　传质区域划分

帽罩距塔板面的高度 H/mm	H<90mm	H>90mm	罩外，分离板以下
所处位置描述	罩内喷射孔以下区域	罩内喷射孔以上区域	罩外区域
传质区域及符号	液体提升段 W1	液体破碎段 W2	气液分离段 W3

表 4-23　各操作工况参数

项目/序号	1	2	3	4	5	6	7
板孔气速 u/(m/s)	9.34	14.45	21.68	14.45	14.45	14.45	14.45
液体流量 q_V/(m^3/h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8
堰高 H/mm	25	25	25	15	35	25	25
板上清液层高度 h_L/m	0.0323	0.0316	0.0293	0.0215	0.0418	0.0306	0.0331

CTST 帽罩单元各区域传质量差别较大。在液体提升段的传质量最大，可以占到总传质量的 50%～70%，主要是由于此处气液两相刚开始接触，传质推动力最大；液体破碎段的传质量相对要低一些，占到总传质量的10%～17%，该区域受到罩内空间限制，液体分散程度相对要差一些；由于气液两相喷出罩外的过程形成强烈的剪切作用，而且在罩间两相流激烈的对喷碰撞，促进了相界面的不断更新，使得罩外区域的传质速率较高，传质量占到 20%～35%。罩间具有较高的传质速率是 CTST 一个突出的优点。

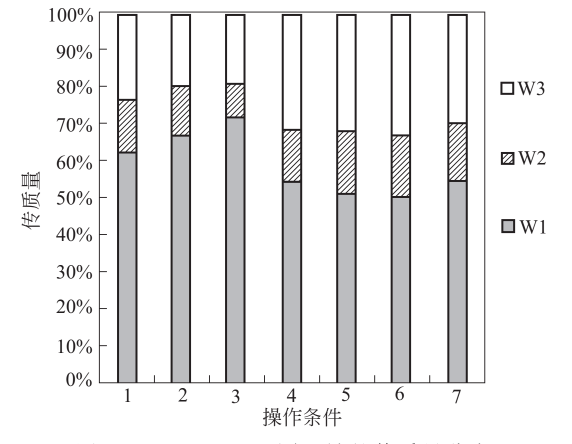


图 4-117　CTST 不同区域的传质量分布


（2）帽罩单元的传质效率

文献［50］将整个帽罩单元的传质分为罩内、罩外两部分，首先通过理论分析，建立了传质效率与传质单元数关系的数学模型。

罩内：

$$E_L=\frac{RN_{OL}}{1+N_{OL}} \tag{4-155}$$

罩外：

$$E'_L=\frac{N'_{OL}}{1+N'_{OL}} \tag{4-156}$$

其中模型参数 R 与流动、物性、传质系数等因素有关，形式比较复杂。利用实验数据对参数 R 和传质单元数 N_{OL} 进行关联，结果为 $R=1.37$，传质单元数关联式为：

罩内：

$$N_{OL}=0.222u^{0.187}h_L^{-0.242} \tag{4-157}$$

罩外：

$$N'_{OL}=0.886u^{-0.084}h_L^{0.218} \tag{4-158}$$

文献［51］通过实验测量了 CTST 帽罩单元的一次提升氧解吸效率，对实验数据的关联结果为：

$$E_{OH}=27.787u_o^{0.384}q^{-0.0763} \tag{4-159}$$

通过实验数据比较发现，CTST 的一次提升效率变化规律与 New VST 相近，只是 New VST 的一次提升效率随液体提升量的增加下降很快。在整个实验范围内，CTST 的一次提升效率可高出 New VST10％～30％。尤其是在高板孔气速和大液量的情况下，CTST 的一次提升效率可比 New VST 高更多。在高气速和大液量的操作条件下保持较高的气液传质效率是 CTST 的又一突出特点。

4.9.5 立体传质塔板的工程设计

CTST 能够承受的气、液负荷范围较大，在工程设计方面，对塔板、降液管、溢流装置及整个塔体等没有特殊的更苛刻的要求。只作以下几点说明。

（1）塔径

CTST 塔径的设计方法与常规塔板相同，计算依据都以气相为准，首先确定适宜的空塔气速。由于 CTST 高效率区的气速范围更宽，相同处理量下，可以适当增大空塔气速的上限限制，以便减小塔径。

① 对于发泡性一般的物系，空塔动能因子最大可按 2.0～2.5 进行设计；降液管最小停留时间可按 3s 考虑。

② 对于发泡性物系，空塔动能因子最大可按 1.5～2.0 进行设计；降液管最小停留时间按 5s 考虑。

（2）塔板间距

CTST 塔板间距的确定，一般不会受到气液分离沉降空间或者降液管通过能力的约束，而主要是考虑检修的方便。由于帽罩本身具有一定的高度，一般除了整块塔板的板间距可以稍低外，以不低于 400mm 为宜。

（3）溢流装置

降液管 降液管作为塔内液相的流动通道，其设计原则是保证液相顺利通过降液管流入下一层塔板，并使液相中夹带的气泡尽可能地分离出来。CTST 塔板液层几乎不含气泡，进入降液管时基本是清液，无需考虑气泡分离。同时由于降液管中是清液层，液柱的静压能明显增大，既增强了液体的通过能力，又较好地防止了降液管液泛的发生。因此，在考虑液体在降液管的停留时间时，不小于 2～3s 即可。

堰高 CTST 操作时，气相不穿过板上液层而直接进入到帽罩内部，高速气流在帽罩底隙附近产生低压区，可以将罩外液体吸入罩内。所以，CTST 可以在较低的板上液层高度下操作

而不降低板效率，也就是说出口堰可以设置得更低，甚至有些场合可以不设出口堰。

（4）帽罩的排列方式

帽罩的组合 CTST帽罩可以单个使用，也可以多罩组合。一般情况下，考虑到罩间对喷作用对传质的贡献，多采用组合帽罩，只有在边缘区域采用单个帽罩。组合罩的数量受塔板分块以及安装条件等因素的限制不宜过多，多采用2～3罩的组合。

帽罩的排列 帽罩在塔板上的排列可以有直列和错列两种情况。直列式排列可以使塔板上的液流通道更为顺畅，板上液位梯度更低；错列可以使板上液体分布得更均匀，减小液体短路的概率。

4.10 无降液管塔板

4.10.1 概述

无降液管塔板（图4-118）是一种典型的气液逆流式塔板，也称穿流式塔板或淋降板，塔板设有降液管，开有栅缝或筛孔作为气相上升和液相下降的通道，这是板式塔结构中最简单的一种塔板，其优点是：

① 结构简单，加工容易，安装和检修方便投资省；

② 生产能力较大，与泡罩相比，可提高30%～50%，有时可达1～2倍；

③ 压降小，因具有较大的开孔率，压降可比泡罩塔低40%～80%，特别适用于压降受限制的场合；

④ 耐污垢和腐蚀性较好，不易堵塞和沉淀，又能用塑料、陶瓷、石墨等材料制造。

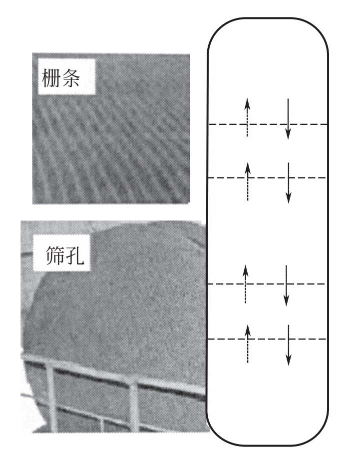


图4-118 穿流式塔板

缺点是板效率较一般有溢流的塔板略低，为30%～60%，操作弹性较小。负荷上、下限之比为2～2.5；不适用于负荷波动较大的场合。

4.10.2 穿流式栅板或筛板的塔板结构

（1）栅缝或筛孔

塔板上的气液通道可为冲压而成的长条形栅缝或圆形的筛孔。栅板还可用扁钢条或管子焊成。

圆形条状材料组成的栅板，对于处理污垢物料更为有利。塔板安装的水平度要求视板上液层高度而定，在塔径大于1m时，塔板两端高度差不大于5～6mm；塔径小于1m时，不大于3～4mm。

穿流塔板的栅缝宽度或筛孔直径的选择与气量有关，也应考虑物料的污垢程度。一般来说，缝孔大，适应污垢性好，加工容易，但效率有所降低。

对于栅缝，一般宽为3～12mm，长为100～150mm；推荐值为：缝宽为4～6mm，长为60～150mm，缝端间距常取10mm，缝中心距为1.5～3.0倍的缝宽。栅缝的当量直径为

$$d_e=\frac{4b_1a}{2(b_1+a)} \tag{4-160}$$

式中 d_e——栅缝的当量直径，mm；

a——栅缝长，mm；

b_1——栅缝宽，mm。

对于圆筛孔，一般孔径为 6～25mm，根据应用物系的清洁程度及板效率要求选取孔径。

(2) 开孔率 φ

开孔率 φ 又称自由截面率，定义为塔板上栅缝或筛孔的面积 A_o 与塔板截面积 A_T 之比。见式(4-161)，一般取 $\varphi_1=15\%\sim25\%$，亦有大于 40%者，增大开孔率可提高塔的通过能力，但板效率及稳定操作范围将随之下降，设计时注意 φ 的选择应综合考虑塔在负荷或效率方面的要求及流体力学参数的计算结果。

$$\varphi=\frac{A_o}{A_T}=\frac{A_o}{A_a}\cdot\frac{A_a}{A_T} \tag{4-161}$$

$$A_a=A_T-A_c \tag{4-162}$$

式中　φ——自由截面率，m^2/m^2；

A_o——栅缝或筛孔面积，m^2；

A_a——塔板上有效工作面积，m^2；

A_c——塔板上支承结构所占面积，m^2；

A_T——塔板截面积，m^2。

一般，A_c 约占塔板面积的 10%～15%，故

$$\frac{A_a}{A_T}=0.85\sim0.9$$

$$\varphi=(0.85\sim0.9)\frac{A_o}{A_a}$$

对于正三角形排列的筛孔板，从式 (4-72) 得

$$\frac{A_o}{A_a}=\frac{0.907}{(t/d_o)^2}$$

对于正方形排列的筛孔板

$$\frac{A_o}{A_a}=\frac{0.785}{(t/d_o)^2} \tag{4-163}$$

一般 $t/d_o=1.8\sim2.5$。

栅缝板可近似按下式计算

$$\frac{A_o}{A_a}=\frac{b_1}{t} \tag{4-164}$$

式中　t——并排栅缝的中心距，mm。

(3) 塔板间距

根据经验，大致按表 4-24 选取，一般设计板间距为两倍的最大设计泡沫层高度。多取 $H_T=300\sim500$mm。

合理的板间距最终由流体力学计算确定。

表 4-24　塔板间距与塔径

塔径/mm	塔板间距/mm
1000 以下	150～300
1000～1500	300～400
1500 以上	400～600

4.10.3　流体力学计算[52]

穿流式筛板的计算方法很多，我国通常建议采用前苏联学者的计算公式[26]，文献 [53] 介绍的桥本尚人等的计算方法相比之下较为简单，简述如下。

(1) 塔板压降

从式(4-17)，$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_1+\Delta p_r$

干板压降 $\Delta p_c=\xi_1\left(\frac{\rho_v}{2}\right)\left(\frac{u_o}{A_a}\right)^2$ (4-165)

板上液层压降可参照筛板，式(4-21)

$$\Delta p_1=\rho_L g h_1$$

液相表面张力压降可参照筛板，式(4-26)

$$\Delta p_\sigma=\xi_2\left(\frac{4\sigma}{d_o}\right)$$

式中 u_o——孔速，m/s；

A_a——气体上升截面占全塔开孔截面的比例，可近似取 0.9～1；

h_1——液层有效阻力，m 液柱；

ρ_v——气相密度，kg/m³；

σ——液相表面张力，N/m；

d_o——孔径，m；

ξ_1，ξ_2——阻力系数，一般取 $\xi_1 \doteq 2.5$，$\xi_2 \doteq 1.0$。

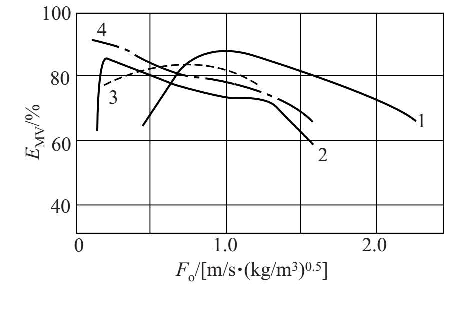


图 4-119 各种塔板板效率

1—穿流式筛板；2—筛板；3—泡罩塔板；4—浮阀塔板

（2）塔板效率

穿流式筛板的板效率主要决定于操作条件和物性参数。图 4-119 给出的是穿流筛板与其它几种塔板板效率的比较情况，试验物系均为乙醇-水，操作压力为大气压，虽然试验的塔径、板间距不尽相同，但在最佳操作条件下，它们的板效率是接近的。

（3）设计参数的选取

① 孔径。根据处理物料的性质而定，一般用 6mm，有聚合、易堵塞的场合用 12.7mm 或更大的孔径。

② 开孔率。除特殊场合外应为 15%～30%，同时应保证塔板压降在允许范围之内，即在负荷下限时，每板压降为 15～20mm 液柱。

③ 板间距。一般采用 300～600mm，操作压力低，则应选用较大的板间距。

④ 塔径。可用空塔动能因子 $F=1.5～2.0$ 来初估塔径，再由开孔率和允许压降最后决定。

4.10.4 穿流式波纹筛板[54,55]

（1）结构特点

国外名为 Rippe Tray，是穿流式筛板的改进型，也有称波楞穿流板的。它将平的筛板改为波纹形筛板，气体由波峰和侧处的孔通过，喷入液体中，液体由波谷的孔降落（见图 4-120），从而避免了穿流筛板中气、液两相由于从同一筛孔通过造成的操作不稳、操作弹性小的缺陷，同时，也克服了大直径塔板由于制造、安装偏差造成的气液分布不均，从而影响板效率的缺点。

此种塔板无降液管，安装时，上、下两层相邻塔板的波纹方向互成 90°，这样可使液体分布均匀，增加湍动，波纹提高了对气液负荷变化的适应性，同时还增加了塔板的刚性，由于塔板自身的加强作用，直径在 3m 以下的塔板均可不必另行加强。塔板的材质通用不锈钢。

（2）设计参数选取

① 孔径和开孔率。在处理清洁液体时，可选小孔径，易堵时，孔径要大些；也可参考穿流式筛板来定孔径和孔间距。

② 波纹尺寸。波纹一般为正弦曲线型，波高 $h=13～38$mm，半波长 $b=38～64$mm。其

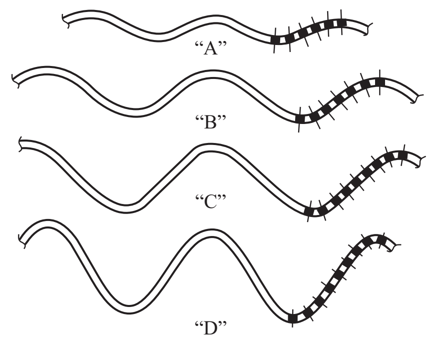


图 4-120　四种波型

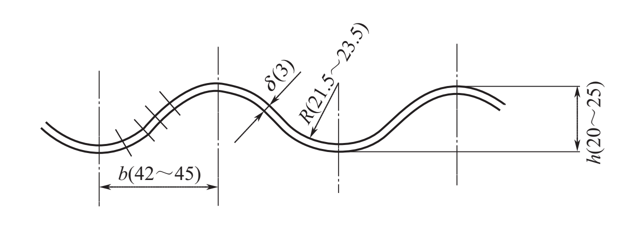


图 4-121　波纹板尺寸

中一例的尺寸见图 4-121，括号中的参数为曾用过的参数。波纹板的波形可有四种（见图 4-120），可根据液体负荷的大小进行选择。液体负荷大于 $20m^3/(m^2 \cdot h)$时，用浅波；液体负荷大于 $82m^3/(m^2 \cdot h)$时用深波。

也可参考清液层高度 h_L 来选择波高。日本引进的波纹塔，一般液体负荷都较低[$<20m^3/(m^2 \cdot h)$]，所以波高都采用 6.35mm，波长采用 38.1mm。

③ 板厚度。由于机械加工限制，一般采用不锈钢材料，波纹筛板厚度≤2mm。

（3）流体力学计算

盛若瑜等用Сум-ЩИК[52]法[56]和 Mahendru 法[57]两种方法，对燕山石化公司化工二厂引进的苯酚-丙酮装置的八个波纹筛板塔进行了核算，说明 Mahendru 法比Сум-ЩИК法有所改进，更为可靠。简介 Mahrendru 法如下，并有示例。需要说明的是，该法同样适用于穿流式筛板。

① 塔径 D 的确定

由式(4-1) 知

$$D=\sqrt{\frac{V_s}{0.785u^*}}$$

式中　u^*——优化的空塔气速，m/s；

$$u^*=0.129\varphi\sqrt{gD}\sqrt{\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}}\cdot\left[\frac{L}{V}\sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}\left(\frac{D}{b}\right)}\right]^{-0.185};(\mathrm{m/s}) \tag{4-166}$$

φ——开孔率；

D——塔径，m；

g——重力加速度，m/s^2；

ρ_V，ρ_L——气、液密度，kg/m^3；

L、V——气、液流量，$kg/(m^2 \cdot s)$；

b——中间变量，$b=\sqrt{2\sigma/(g\cdot\rho_L)}$，m；

σ——表面张力，N/m。

由于该式关联时，板间距足够大，所以未考虑板间距的影响。从式(4-166)看出 $u^*=f(D)$，所以用 u^* 计算塔径时要用试差法，一般对于 $D<1.2m$ 的情况，该式计算结果较理想；但对 $D>1.2m$ 的情况，D 对 V^* 的影响不一定明显。上式应用范围：$\varphi=0.12\sim0.28$；$d_o=6\sim14mm$；$L=0.94\sim11.63kg/(m^2 \cdot s)$；$L/V=0.333\sim8.52$；$\rho_L=1000\sim1300kg/m^3$；$\sigma=$

$27.5\times10^{-3}\sim86.6\times10^{-3}$ N/m；$\mu_L=1.0\sim6.4$mPa·s。

② 干板压降 Δp_c

$$\Delta p_c = K u_o^{1.8125} \tag{4-167}$$

式中　K——尺寸系数，可用式(4-168)～式(4-172) 计算；

u_o——孔速，m/s。

$$K=3.92\rho_V K_1 c \tag{4-168}$$

$1.75\leqslant t/d_o\leqslant3$ 时　　$K_1=0.395(t/d_o)^{0.425}$　　(4-169)

$1.50\leqslant t/d_o\leqslant1.75$ 时　　$K_2=0.047(t/d_o)^{4.25}$　　(4-170)

$0.333\leqslant\delta/d_o\leqslant0.9$ 时　　$C=-0.362(\delta/d_o)+0.681$　　(4-171)

$0.9\leqslant\delta/d_o\leqslant1.288$ 时　　$C=0.0677(\delta/d_o)+0.298$　　(4-172)

式中　t——孔间距，mm；

δ——塔板厚，mm。

式(4-169)～式(4-172) 仅对三角形排列及有锐边孔的筛板适用，若筛孔是压制而成的且不是锐边孔，则干板压降大约降低 1/4。

③ 清液层高度 h_L

$$h_L=0.065\frac{L^{*n}(u\sqrt{\rho_V/\rho_{air}})^{3/4}}{\rho_L\varphi^{1/2}(\delta/d_o)^{0.42}};\quad \text{m} \tag{4-173}$$

式中　L^*——液体流率，kg/(m²·h)；

u——空塔气速，m/s；

n——指数。

$$n=0.3162\varphi^{-\frac{1}{4}} \tag{4-174}$$

式(4-173) 适用于漏点以上至泛点之间的范围，且 $\varphi=0.1889\sim0.3282$，$\delta/d_o=0.333\sim1.288$，$L/V=0.29\sim26.05$。

④ 板上清液层高度和压降的关系

从式(4-17) 可得

$$\Delta p_1=\Delta p-\Delta p_c-\Delta p_\sigma$$

$$h_L=1.35\frac{\Delta p_1}{\rho_L g}\varphi^{1/6}$$

$$=1.35\frac{\Delta p-\Delta p_c-\Delta p_\sigma}{\rho_L g}\varphi^{1/6} \tag{4-175}$$

式中　h_L——板上清液层高度，m；

Δp——每板压降，Pa；

Δp_c——干板压降，Pa；

Δp_1——板上液层高度压降，Pa；

Δp_σ——表面张力压降，Pa。

一般要求在最低负荷时，清液层高度应大于波高。

⑤ 鼓泡层的空隙率 ε

$$\varepsilon=\frac{h_f-h_L}{h_f}=1-\frac{h_L}{h_f} \tag{4-176}$$

式中　h_f——泡沫层高度，m。

当 $\varphi=0.0847\sim0.3282$，$\rho_L=1000\sim1300\text{kg/m}^3$，$\mu_L=1\sim6.4\text{mPa·s}$，$\sigma=27.5\times10^{-3}\sim86.0\times10^{-3}\text{N/m}$ 时

$$\varepsilon=1-0.0946\left[\frac{u^2}{gh_L}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)\right]^{-0.2} \tag{4-177}$$

一般要求最低负荷时，泡沫层高度不低于 40～50mm。

(4) 设计计算示例

试对苯酚-丙酮装置的苯塔进行核算，基础数据如下：

$V=28337\text{kg/h}$，$L=41443\text{kg/h}$，

$\rho_V=4.11\text{kg/m}^3$，$\rho_L=742\text{kg/m}^3$，

$\sigma=15\text{mN/m}$，$d_o=4.76\text{mm}$，

$t=9.53\text{mm}$，$D=1.6\text{m}$

$\delta=1.6\text{mm}$，$\Delta p=2.8\text{mmHg}$，$H_T=0.46\text{m}$

$\varphi=A_o/A_a=0.226$（平板计），塔边缘支承宽度为 0.028m。

① 塔径计算

$$t/d_o=\frac{9.53}{4.76}=2$$

$$\varphi=\frac{A_o}{A_a}\cdot\frac{A_a}{A_T}=0.226\times\frac{(1.6-2\times0.028)^2}{1.6^2}=0.21$$

$$b=\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_L g}}=\sqrt{\frac{2\times0.015}{742\times9.81}}\text{m}=0.002\text{m}$$

代入式(4-166)，得

$$u^*=0.129\times0.21\times\sqrt{9.81\times1.6}\times\sqrt{\frac{742-4.11}{4.11}}\times\left[\frac{41443}{28337}\times\sqrt{\frac{4.11}{742}}\left(\frac{1.6}{0.002}\right)\right]^{-0.185}\text{m/s}$$

$$=1.168\text{m/s}$$

考虑到板上搭接处或支承占去的无效面积，应乘以安全系数，一般安全系数可取为 0.9，对于真空塔则取 0.7～0.8。即

$$u^*=1.168\times0.9=1.05\text{m/s}$$

$$D=\sqrt{\frac{V}{0.785u}}=\sqrt{\frac{28337}{4.11\times3600\times0.785\times1.05}}\text{m}=1.52\text{m}$$

取整为 $D=1.6\text{m}$，所以原塔径为 1.6 是适宜的。

实际气速 $u=\dfrac{V}{0.785D^2}=\dfrac{28337}{4.11\times3600\times0.785\times1.6^2}\text{m/s}=0.953\text{m/s}$

空塔动能因子 $F=u\sqrt{\rho_V}=0.953\times\sqrt{4.11}=1.93$

② 清液层高度 h_L

$$n=0.3162\varphi^{-1/4}=0.3162\times0.21^{-1/4}=0.467$$

$$L^{*n}=\left(\frac{L}{A_T}\right)^n=\left(\frac{41443}{0.785\times1.6^2}\right)^{0.467}=103.466$$

$$h_L=0.065\times\frac{L^{*n}(u\sqrt{\rho_V/\rho_{air}})^{3/4}}{\rho_L\varphi^{1/2}(\delta/d_o)^{0.42}}=0.065\times\frac{103.466\times\left(0.953\times\sqrt{\dfrac{4.11}{1.293}}\right)^{3/4}}{742\times\sqrt{0.21}\times\left(\dfrac{1.6}{4.76}\right)^{0.42}}\text{m}=0.0465\text{m}$$

③ 塔板压降

干板压降

$$\Delta p_c = K u_o^{1.8125}$$

$$u_o = u/\varphi = \frac{0.953}{0.21}\mathrm{m/s} = 4.54\mathrm{m/s}$$

$$F_o = u_o\sqrt{\rho_V} = 4.54\times\sqrt{4.11} = 9.2$$

$$t/d_o = 2$$

此时

$$K_1 = 0.395(t/d_o)^{0.425} = 0.5303$$

$$\delta/d_o = 1.6/4.76 = 0.3361$$

$$C = -0.362(\delta/d_o) + 0.681 = 0.5593$$

所以

$$K = 3.92\rho_V K_1 C = 3.92\times4.11\times0.5303\times0.5593 = 4.803$$

$$\Delta p_c = K u_o^{1.8125} = 4.803\times4.54^{1.8125} = 74.546\mathrm{N/m^2} = 7.6\mathrm{mmH_2O}$$

$$\Delta p_\sigma = 4\sigma/d_o = 4\times0.015/0.00476 = 12.6\mathrm{N/m^2} = 1.286\mathrm{mmH_2O}$$

$$\Delta p_1 = \frac{h_L\rho_L g\varphi^{-1/6}}{1.35} = \frac{0.0465\times742\times9.81\times0.21^{-1/6}}{1.35} = 325.2\mathrm{N/m^2} = 33.17\mathrm{mmH_2O}$$

4.11 多降液管塔板

4.11.1 概述

最早出现的多降液管塔板是 Union Carbide 公司发明的 MD 筛板（multi-downcomer sieve）[58]。这种塔板具有多根矩形降液管，因而有很长的溢流周边和优良的流体力学性能，可以承受很大的液体负荷。四十多年来，MD 筛板已在工业生产中得到广泛应用。近二十年来，随着生产装置的大型化，MD 塔板的改进型不断出现，主要的改进围绕着以下几个方面：改变鼓泡元件来降低雾沫夹带和提高塔板的效率；增设防冲击漏液装置，减少液体短路；采用降液管新结构来改善流体力学性能；采用复合填料来提高塔板的效率和操作弹性等。各种 MD 塔板都带有各自开发商的专利权。如我国浙江工业大学的 DJ 塔板系列[59,60]清华斜孔 MD，UOP 公司的 ECMD、VGMD 塔板[61,62]，壳牌的 HiFi 塔板[63]等。这些改进型的 MD 塔板，在性能上都有不同的改善，也都仍具备这类塔板的共性，本小节介绍这类塔板的共性，应用者可以根据其改进点加以分析即可获知其性能的改进。

4.11.2 MD 塔板结构特点

多降液管塔板（简称 MD 塔板，见图 4-122）的结构特点是每层塔板上可以有多个降液管，且降液管悬挂于塔板下的气相空间，降液管底部不是全部敞开，而是分段开了一些缝状开口，液流从这些开口降至下一块塔板，为此要求降液管必须有自封作用。同时，塔板上不再设受液盘，为了使液体分布良好，相邻两塔板的降液管互成 90°交叉。开孔区内的传质元件与一般塔板相同，可以是筛孔、固定阀、浮阀等各种型式（见图 4-123～图 4-127）。MD 塔板的结构特点决定了它具有通量大、压降低、板间距小和操作稳定等优点，适合于液气比很大的场合。但由于液流路程较短，板上液相传质的接触时间较短，对于液膜控制的物系塔板效率有所降低，文献报道对丙烷-丙烯精馏，板效率为 65%左右，实际上板效率较低的缺点可由板间距较小而得以弥补，故对塔的总高影响不大。

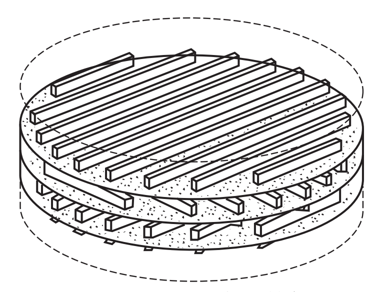


图 4-122　MD 塔板结构

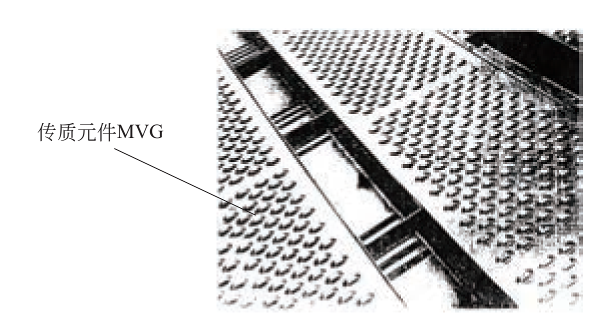


图 4-123　VGMD 塔板

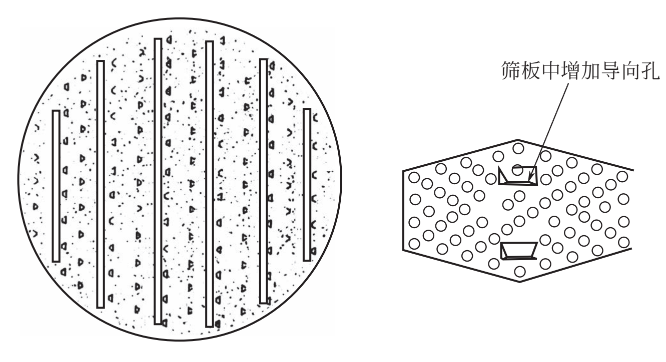


图 4-124　ECMD 塔板

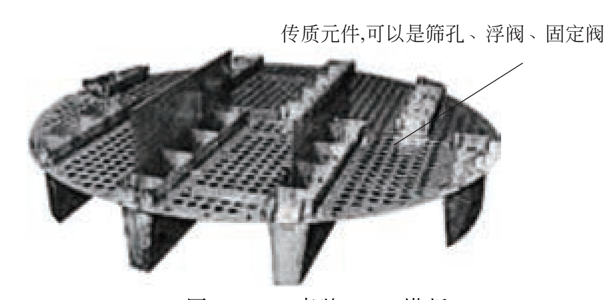


图 4-125　壳牌 HiFi 塔板

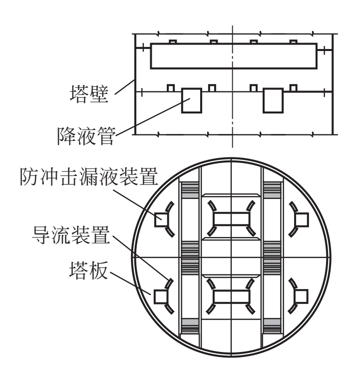


图 4-126　带导流板的 DJ 塔板

4.11.3　流体力学性能

MD 塔板的流体力学性能，如板压降、泡沫高度等的计算与一般有降液管塔板相同，视所用板型而定。液沫夹带亦可暂用同型普通塔板的方法。

由于降液管悬于泡沫层之上，液体自降液管落到下一层塔板有些砸漏现象，故其漏液比普通塔板略大。

MD 塔板要正常操作，必须解决两个问题：一是降液管的自封；二是矩形降液管的宽度确定。

（1）降液管的自封

所谓降液管的“自封”，就是只让液体通过降液孔，而不让气体进入，或即使有气泡漏入，周围液体也会很快补充又将降液孔封住。

悬挂式降液管中清液层高度 H_B 理论上近似等于塔板上清液层高度 h_L 加上液体通过降液管的阻力 h_d，即



$$H_B \approx h_L + h_d \tag{4-178}$$

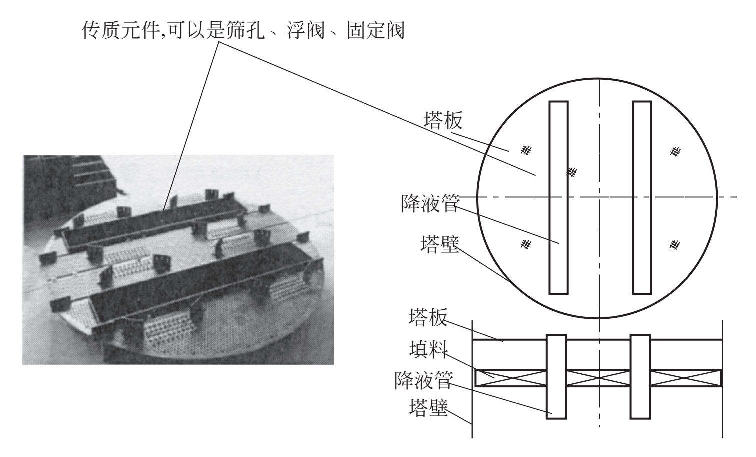


图 4-127　复合填料层的 DJ 塔板

见图 4-128，从图 4-128(a) 中可以看出，降液管中的清液层高度 H_B 至少比塔板上的清液高 h_L 高出一个 h_d，按理此时气体不应漏入降液管。但是问题在于操作时，降液管内液面无法保持平稳，而是不断波动着，当波动凹处的高度低于 h_d 值时，如图 4-128(b) 中的 A 点，气体就从 A 点下的降液孔漏入，即液面波动幅度超过 h_d，气体就会进入降液管。因此，降液管达到自封的必要条件是液体通过降液管的阻力 h_d 大于降液管内液面波动的幅度。

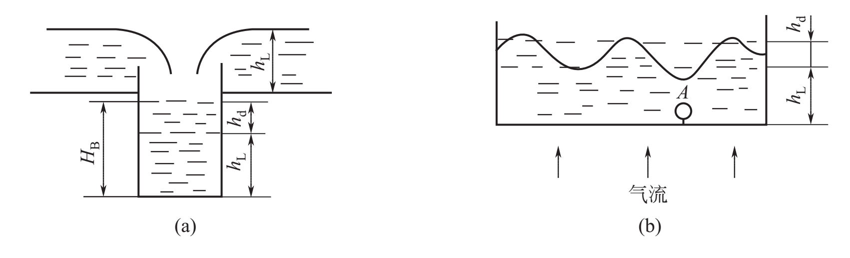


图 4-128　降液管内液层

试验表明，自封所需的 h_d 与空塔气速有关[64]，试验关联了 h_d 与空塔气速 u 的经验关系，即

$$h_{d,M} = 15.6F^{1.36} \tag{4-179}$$

式中　$h_{d,M}$——完全自封所需的最小降液管阻力，mm；

F——空塔动能因子，$F = u\sqrt{\rho_V}$，$kg^{1/2}/(m^{1/2} \cdot s)$；

u——空塔气速，m/s；

ρ_V——气相密度，kg/m^3。

关于降液管阻力的大小，在良好的操作条件下，国外文献［65］报道 h_d 值设计时常取 13mm，现推荐 20～25mm，此值虽然偏高，但可以保证完全自封，考虑了降液管底部水平度的加工安装偏差，并可保证塔的操作有较大弹性。

h_d 确定后，即可按下式确定降液管底部降液孔所需的开口面积 A_c。

$$h_d = 0.142\left(\frac{L_s}{A_c}\right) \tag{4-180}$$

式中　h_d——完全自封所需阻力相应的液柱高度，m；

A_c——降液管底部开口面积，m^2；

L_s——液流量，m^3/s。

（2）降液管的宽度与液流强度

MD塔板的降液管，液体从两边抛入，对于一定宽度的降液管，随液流强度的增加有以下几个阶段（见图4-129）；当液流强度较低时；液体附壁下流；当液流强度增至一定值，两液流越堰后在某一位置相碰，此两股液流的接触点，称为抛点，当液流强度再增加，抛点在降液管内继续上升［此时抛点位置原则上可按式（4-65）计算］，当液流强度增大到某一值，抛点接近堰口，塔板上的清液层高度开始随液流量的增大急剧上升，此时进入降液管的液体已不再是越堰流动，而转化为管口流出。从越堰流转入管口流的液流强度称为临界液流强度 i_c，它与降液管宽度有关[66]。

推荐的不同液流强度下的降液管宽度如表4-25所示。

表4-25　降液管宽度

液流强度/[m^3/(m·h)]	10	15	20	25	30
降液管宽度/mm	50	70	90	110	130
液流强度/[m^3/(m·h)]	50	100	150	200	250
降液管宽度/mm	140	240	350	450	600

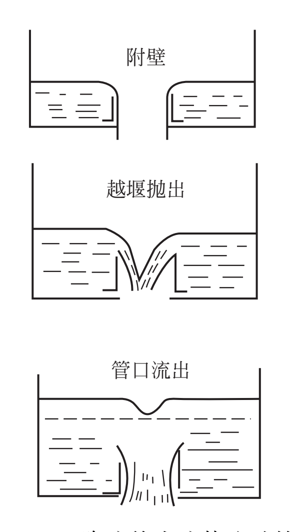


图4-129　降液管内液体流动情况

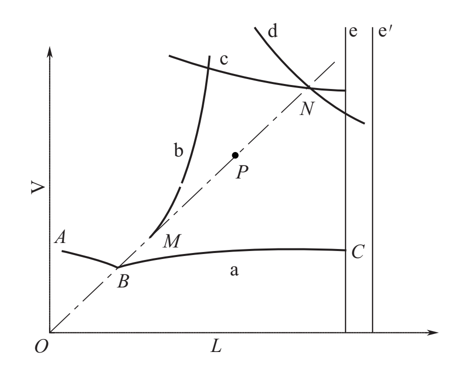


图4-130　MD筛板操作性能

4.11.4　负荷性能图

MD塔板的负荷性能图如图4-130所示。它与一般筛板塔的负荷性能图相近，又有其特殊性。

① 漏液线a。按漏液式绘出。

以 B 为界分为 AB、BC 两段，BC 为正常漏液线，当液量小于 B 点时，降液管内阻力小到不能自封，于是有一部分气体进入降液管，导致孔速下降，必须增大气量方能达漏液点，这种情况随液量减小而加剧，所以在 B 的左方，随液量减小，漏液点升高，即 AB 段，因此操作时，液量不能小于 B 点。

② 最小液量线b（自封线）。因为MD筛板在液量小的时候，关键在于要保证降液管的自封，所以最小液量线应为降液管的自封线。可根据式（4-179）绘出。此线为一曲线，一般情

况下远超过 $h_{ow}=6mm$ 算得之值。

③ 液沫夹带线 c。与一般筛板无异。

④ 液泛线 d。与一般筛板相同，按式(4-67) 和式(4-39) 进行计算。注意式中的 h_d 应按式(4-180) 计算，所取降液中清液高度 H_B 为降液管高度的一半，而不是板间距的一半。对于大液量操作的情况，如水洗二氧化碳，由于液气比大，气含率很低，两相密度接近，取 H_B 为 0.7 倍的降液管高度较适宜。

⑤ 最大液量线 e。按降液管内液体停留时间须大于 5s，可作得图 4-130 中 e 线；在已知降液管宽度的情况下，求得临界液流强度，从而求取最大液量，可作得图 4-130 中 e′线。比较以上两结果，以数据小者作为最大液量线。

图 4-130 中的 P 点为实际操作点，引 OP 操作线交极限界线于 M、N 点，则可求出其操作弹性。一般 MD 塔板的操作弹性在 3 左右。

需要指出的是，MD 塔板用于高气液比操作时，操作点常常在漏液线之下，否则会使结构尺寸很不合理。(例如 MD 塔板用于水洗二氧化碳。) 这是由于若强行使之不漏液，应将漏液线下移至操作点之下，最有效的措施是降低开孔率。增加孔动能因子，由于气量很少，势必塔板上只开少量孔，这样对气液接触不利，同时引起板压降上升，为避免液泛，又要增加板间距。所以，高液气比下漏一定液是合理的。

4.11.5 主要设计参数[67]

(1) 塔径 D

MD 塔板的喷淋密度推荐用 $300\sim400m^3/(m^2\cdot h)$，由此可以液体流量计算塔板截面积 A_T，再求塔径。在高液气比情况下，可先选定液流强度在 $100m^3/(m\cdot h)$ 左右，由此确定降液管的宽度和液流周边长度，从而可算得降液管所占的面积 A_f，由于液量大，$A_f/A_T=25\%\sim30\%$，据此可求出塔的截面积和塔径。但对于一般精馏操作和液量稍大的吸收塔，视液量大小可取液流强度为 $10\sim30m^3/(m\cdot h)$，取降液管面积与总塔截面之比 $A_f/A_T=6\%\sim12\%$。

(2) 降液管数

降液管数，视塔径而定，根据经验按表 4-26 选取。

表 4-26 降液管根数

塔径 D/m	<1	1.2～1.6	1.8～2.2	>2.4
降液管根数	1	1～2	2	>2

一般，相邻两根降液管间距为 500mm 左右，降液管根数增多将增大设备费用，一般不主张降液管根数太多。

(3) 塔板间距 H_T

由于 MD 塔板泡沫层低，板间距比常见塔板小得多，可按下式求出[66]

$$H_T=(H'_T-h_w)+h_f+0.05 \tag{4-181}$$

泡沫层高度 h_f 按下式计算

$$h_f=0.055+h_w+h_{ow}+0.012F^2 \tag{4-182}$$

矩形堰上的液流高度 h_{ow}，于液流强度 $i>100m^3/(m\cdot h)$ 时，按下式计算

$$h_{ow}=4\times10^{-3}i^{2/3} \tag{4-183}$$

以上各式中 F——空塔气相动能因子，$kg^{1/2}/(m^{1/2}\cdot s)$；

H_T——塔板间距，m；

H'_T——降液管高度，m；

h_f——泡沫层高度，m。

MD 塔板正常设计时，泡沫层高度可取 100～150mm，板间距一般为 250～350mm。

4.12 塔板结构设计——分块式塔板[53]

塔板按其结构特点分为整块式塔板和分块式塔板两种，由于整块式塔板将塔体设计成带法兰的塔节，用材多，造价高，加工安装及检修麻烦，已逐渐被淘汰；分块式塔板采用整体塔壳，将塔板分成数块通过人孔送进塔内，装到焊在塔壁的支承件上，它结构简单，制造方便，便于安装、检修，应用极其广泛。一般塔径≥750mm，即可考虑设计成分块式塔板。

4.12.1 分块式塔板结构型式

常用塔板有平板式、槽式和自身梁式，它们的组合结构见图 4-131。

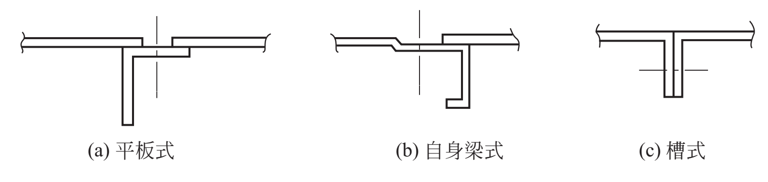


图 4-131 塔板的组合结构

其中（a）是支承梁上配置塔板，塔板多用＞5mm 的厚钢板制作；（b）是将塔板冲压出自身梁，用＜4.5mm 的薄钢板制作；（c）是槽式结构。自身梁式和槽式塔板，板梁合一，既简化了塔板结构，增大了塔板的刚性，耗材也少。在需要经常清洗和检修的塔中，为了加快装拆的速度，塔板之间，尤其是塔板与通道板之间需要设计成上下均可拆的结构，由于自身梁式更易于设计成上下均可拆，一般情况下多采用自身梁式的结构来设计塔板，在制造设备条件限制的情况下，因槽式塔板易于冲压加工，塔板连接处无效区较其它塔板少，可考虑采用槽式。但须注意，当塔板制造偏差较大时，梁上连接螺栓不易对齐，会给安装带来麻烦，有时将槽式与其它型塔板联合使用。

典型自身梁式和槽式塔板结构见图 4-132～4-图 134。各部分连接的节点见图 4-156。

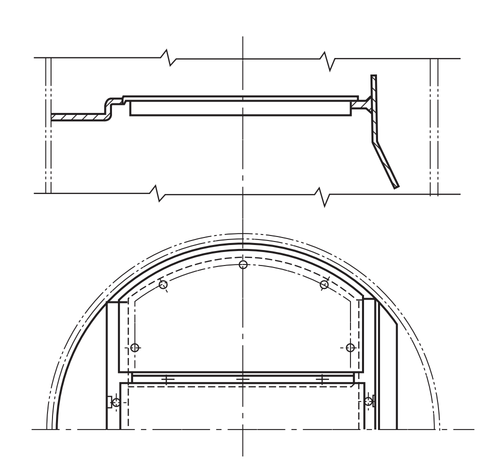


图 4-132 具有凹受液盘的上下均可拆的自身梁式单流塔板结构

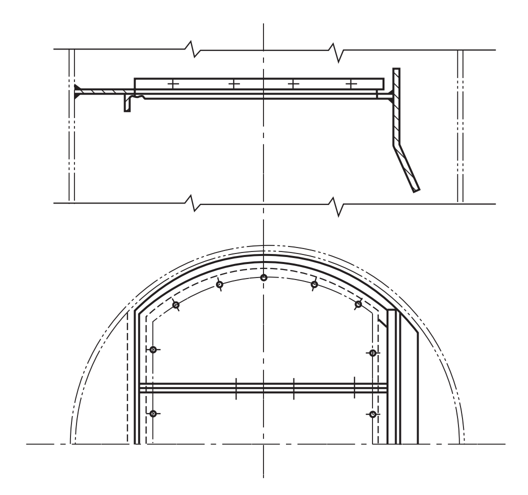


图 4-133 具有平受液盘的上可拆的槽式单流塔板结构

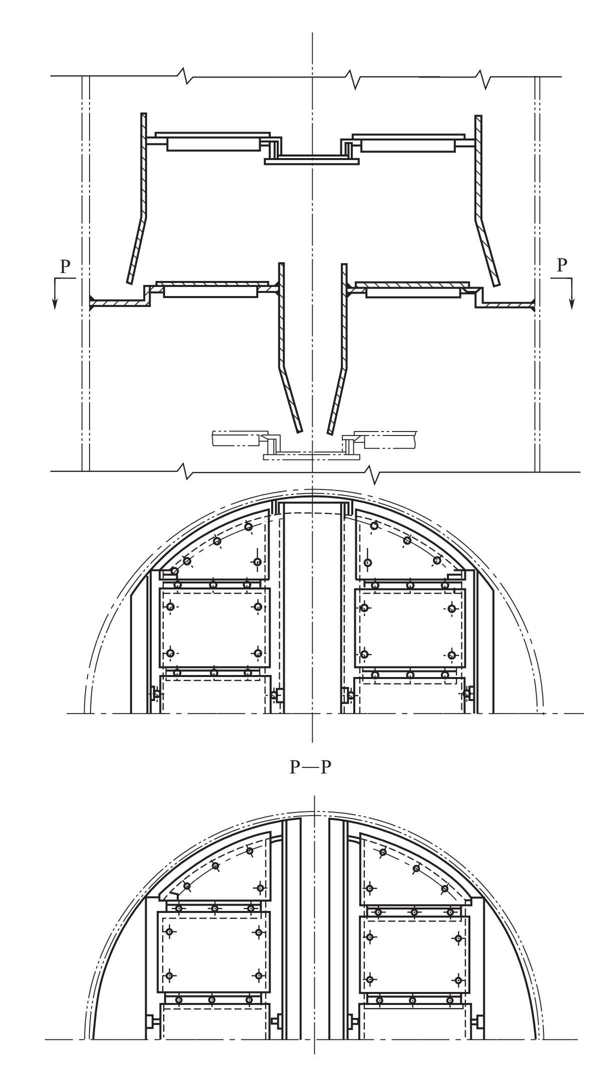


图 4-134　具有凹受液盘的上下均可拆的自身梁式双流塔板结构

4.12.2　塔盘的分块

4.12.2.1　塔板分块

塔板一般按以下原则分块。

① 分块式塔板的最大宽度以能通过塔体人孔为限，同时要考虑塔板的结构强度、塔板的互换性以及开孔的排列情况等。

② 分块式塔板的长度，由塔内支承件的跨度决定，一般每块塔板重量最好不超过 30kg。

③ 塔板按形状分为矩形板和弧形板两种，配合使用之后即组成塔盘。矩形塔板见图 4-135(a)、(b)，用于塔盘中间部分；弧形塔板及切角矩形塔板见图 4-135(d)、(c)，用于塔壁附近。考虑到塔体椭圆度公差及塔板宽度尺寸公差等因素，矩形塔板端部通常用 2～3 个卡子紧固，卡子孔通常为长圆形，尺寸如图 4-135 所示。

内部通道板的尺寸范围见图 4-136，当塔板长度≤1000mm 时，通道板可与塔板等长，但应注意其重量不要超过 30kg；当塔板长度＞1000mm 时，通道板常与图 4-137 所示的塔板联合使用。为简化结构，在塔板强度允许的情况下，可采用长度＞1000mm 的通道板。

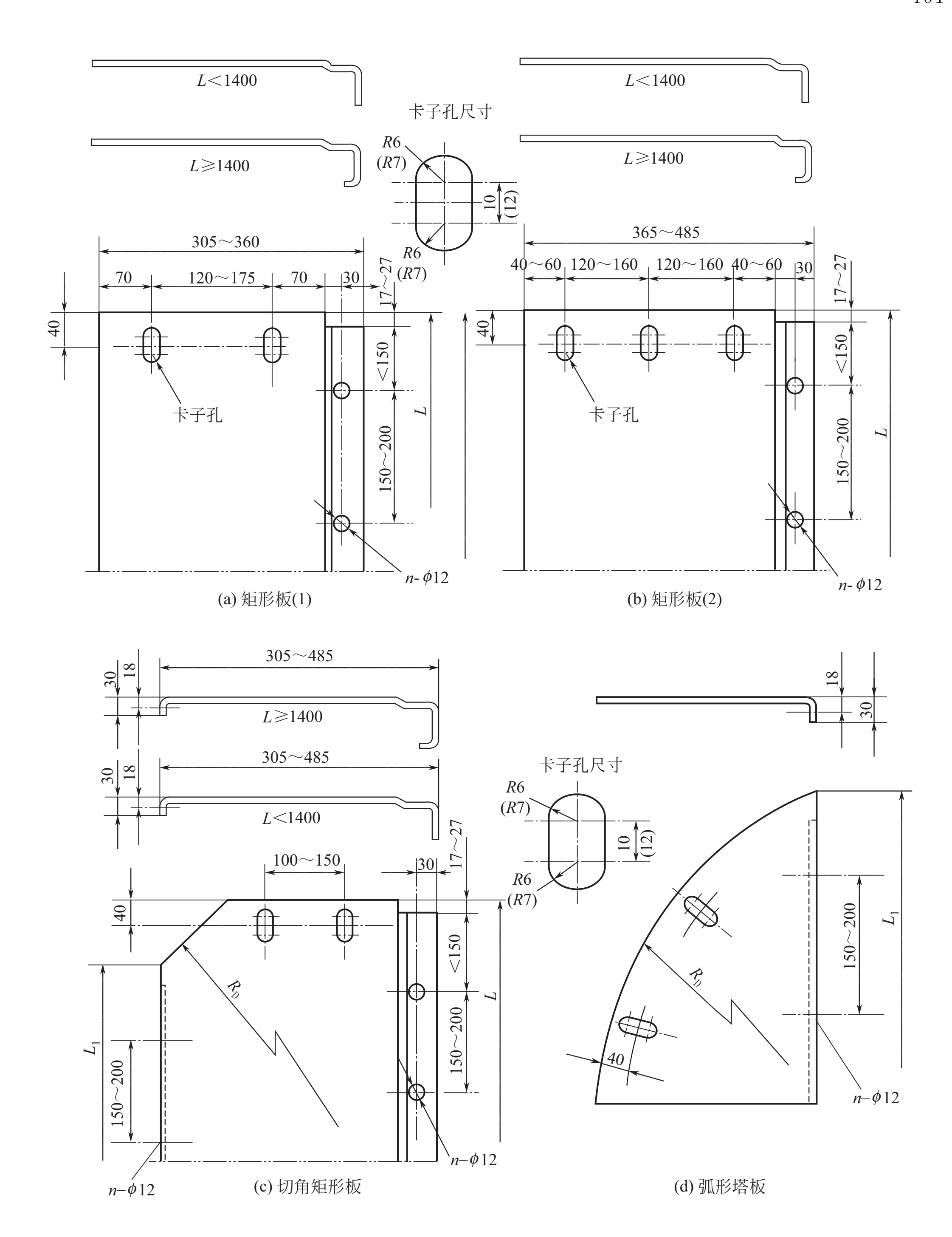


图 4-135　塔盘板的分块

注：卡子孔尺寸用于 M10 螺栓；括号中尺寸用于 M12 螺栓

④ 大型塔盘常须设置主梁，主梁的安装方向将影响塔板的分块方式。

主梁垂直于液体流向时，结构简单，但会妨碍下层塔盘上升气体的横向流动，使气流分布不均。主梁平行于液流方向时，不影响下层塔盘上升气体的横向流动，工艺操作条件好，但主梁穿过降液板，结构较复杂。此时可采用桁架式结构。

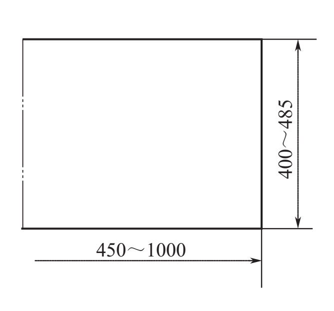


图 4-136　通道板

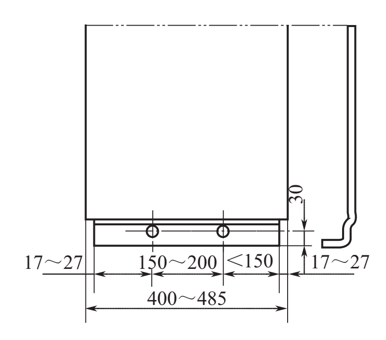


图 4-137　和通道板联合使用的自身梁塔板

4.12.2.2　塔板分块示例

① 直径 ϕ750mm 的塔板，当降液管所占面积较小时，可按图 4-138(a) 进行分块，当降液管占去面积较大时，可按图 4-138(b) 分块。

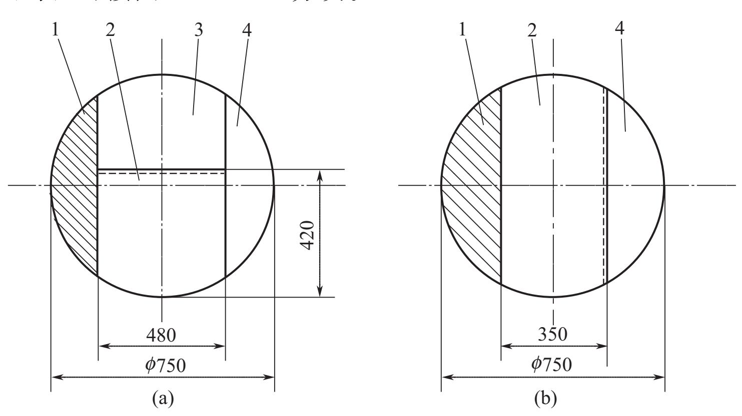


图 4-138　ϕ750mm 塔板的分块情况

1—降液管；2—通道板；3—塔盘板；4—受液盘

② 直径 ϕ2600mm 的单流型塔板（图 4-139），为减轻通道板重量，其尺寸为 430mm×600mm。

③ 直径 ϕ1800mm 的单流型塔板（图 4-140），为简化结构，取通道板与塔板等长度。

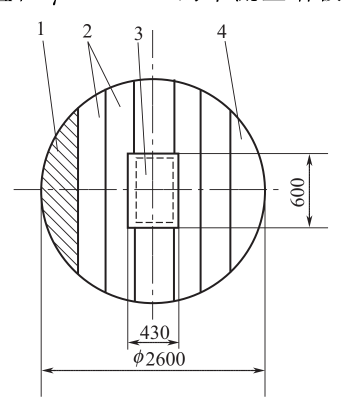


图 4-139　ϕ2600 单流塔板

1—降液管；2—塔盘板；3—通道板；4—受液盘

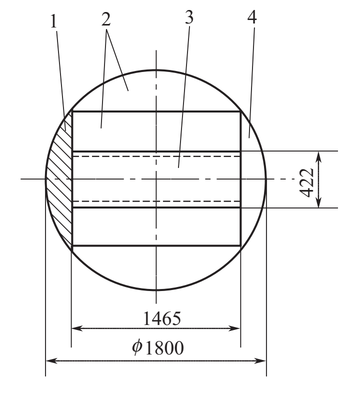


图 4-140　ϕ1800 单流塔板

1—降液管；2—塔盘板；3—通道板；4—受液盘

④ 双流型塔板在平行于液流方向的塔中心线上设有穿过降液管的主梁（图 4-141），在梁的两侧都设置通道板。

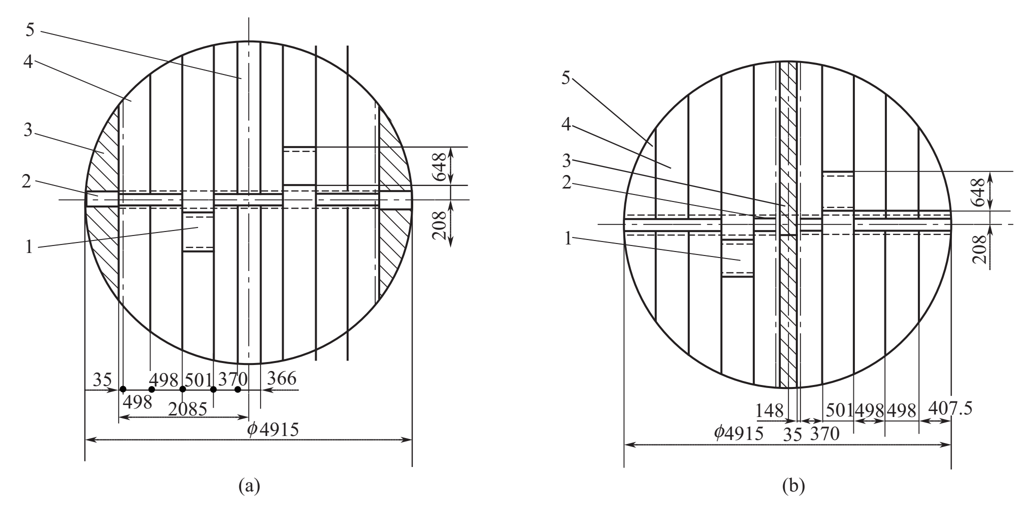


图 4-141　有主梁的双流型塔板

1—通道板；2—主梁；3—降液管；4—塔盘板；5—受液盘

⑤ 四流型塔板的分块（见图 4-142）。

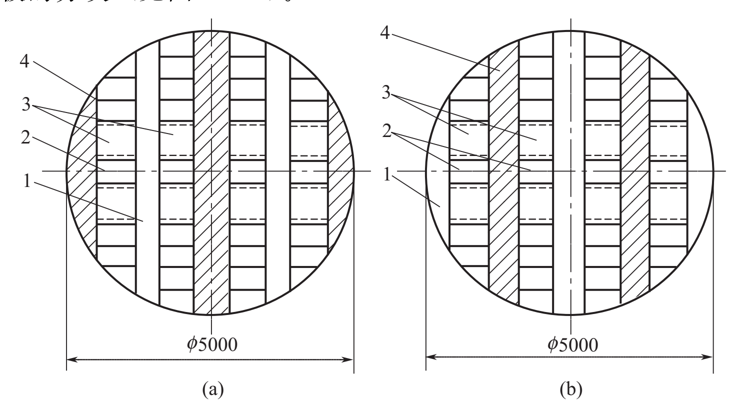


图 4-142　四流型塔板

1—降液管；2—塔盘板；3—通道板；4—受液盘

4.12.3　分块式塔板结构尺寸

（1）分块式塔板冲压部分尺寸

自身梁式（或槽式）塔板冲压部分尺寸如图 4-143 所示。弯曲半径 $R=(1\sim1.5)S$，$R_1=S$（S 为板厚）。梁高度 h_1、h_2 见表 4-27。

自身梁式塔板另一种类型[68]见图 4-144，图中 L_1 为塔板宽度，L 为塔板长度，最长可达 3139mm，梁的冲压部分尺寸与塔板长度的关系见表 4-28，塔盘外沿与塔壁的间隙为 20～30mm。

槽式塔板冲压部分尺寸，见图 4-145 和表 4-29。

（2）塔盘外沿直径的确定

当塔板安装在塔板支持圈上时，塔板与塔内壁之间应留有足够的间隙，这个间隙除了避开支持圈与塔壁的焊缝外，还应考虑塔体椭圆度的影响，以及塔板安装时偏差造成的塔盘实际外沿直径增大。塔盘外沿与塔内壁的间隙一般取 15～35mm，塔径小时，塔体椭圆度及塔板安装偏差影响较小，可取小值；反之，塔径大时，取大值，确定支持圈宽度和塔盘外沿直径时，最好能保证二者搭接宽度≥25mm。

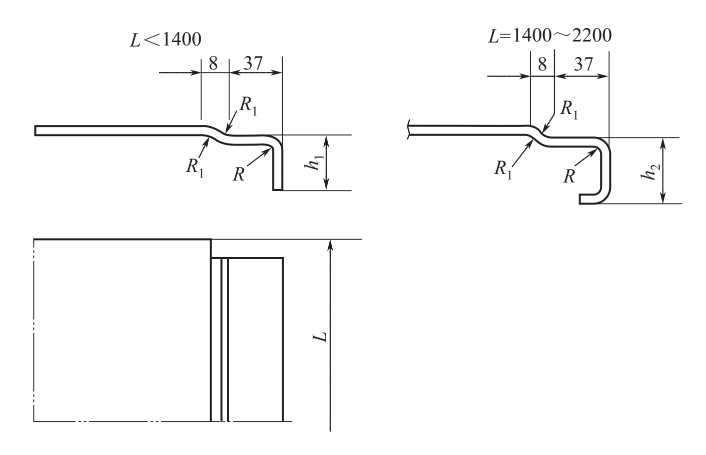


图 4-143　塔板自身梁部位尺寸

表 4-27　图 4-143 中自身梁高度 mm

塔盘板长度 L		<1000	1000～1400	1400～1800	1800～2200
梁高尺寸	h_1	60	80	—	—
	h_2	—	—	80	90

表 4-28　图 4-144 中梁冲压部分尺寸 mm

L	$h_1 \times h_2$
≤1200	50×25
>1200～2200	70×35
>2200～2700	90×40
>2700～3200	110×50

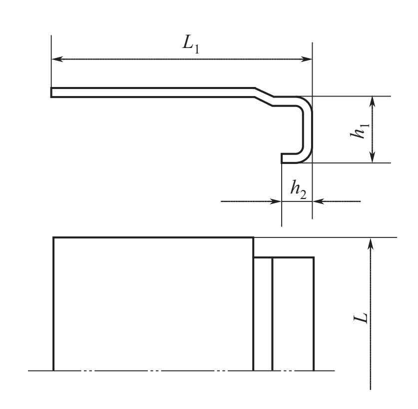


图 4-144　自身梁式塔盘板尺寸之一

表 4-29　槽式塔盘板的尺寸 mm

材　料	S	R	d	h_1	材　料	S	R	d	h_1
碳　钢	3	4	6	57	不锈钢	2	3	4	58
	4	5	6	56		3	4	4	57

1980 年石油部炼油厂设计标准《塔盘设计技术规定》中规定与支持圈搭接的塔盘板外沿直径 D_p(mm)，按下式计算[69]（图 4-146）

当塔内径 D＝800～3000mm 时

$$D_p = D-(D\times1\%+20) \tag{4-184}$$

当塔内径 D＝3200～8000mm 时

$$D_p = D-(D\times1\%+30) \tag{4-185}$$

按此规定，搭接宽度的计算值为 23～42mm。

(3) 紧固件的安装间距

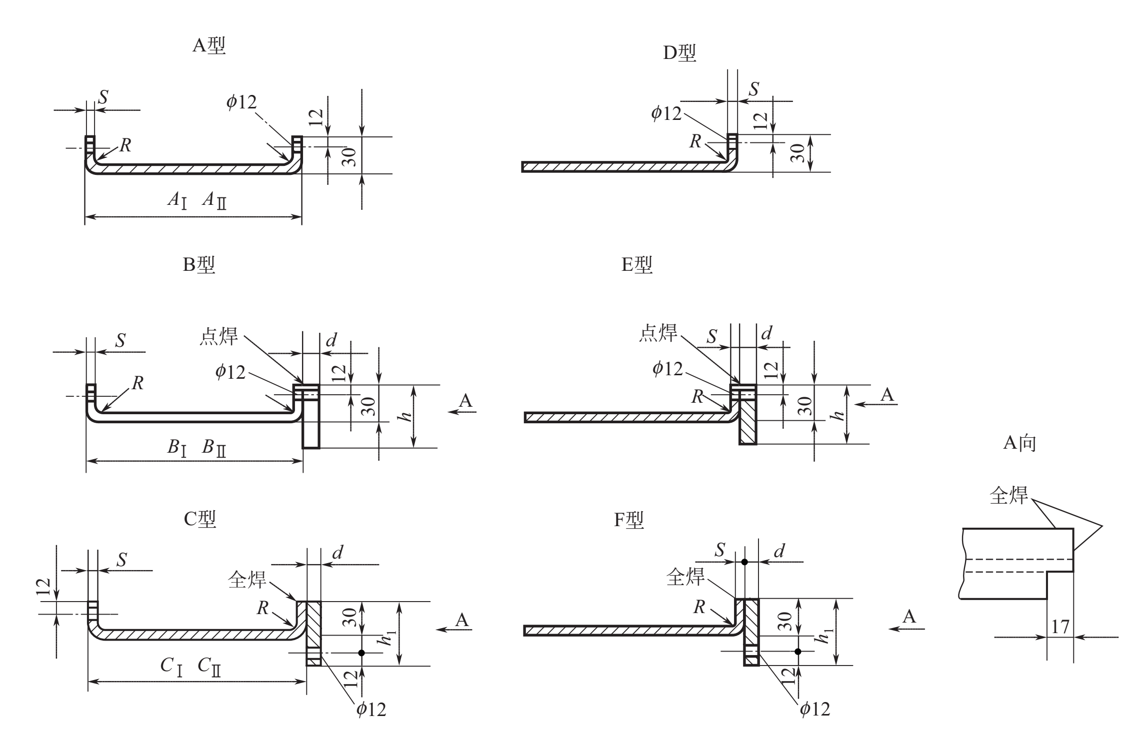


图 4-145　槽式塔盘板的结构

塔盘上必须有一定数量的紧固件，将分块塔板连接起来固定在支持圈上。若紧固件的安装间距过小，则所需的紧固件数量多，耗材多，检修安装不便；若间距太大，紧固效果不好。一般塔板与支持圈连接的紧固件间距，宜取120～160mm，最大不超过175mm；塔板之间（或与通道板之间）连接的紧固件间距，可取150～200mm。当连接处需用垫片时，紧固件间距宜取小值。设计时应使各块塔板的紧固件间距尽量相同。

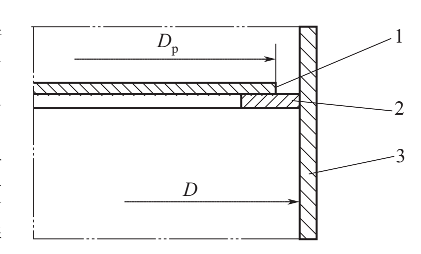


图 4-146　塔盘板外沿的相关尺寸
1—塔盘板；2—支持圈；3—塔壁

4.12.4　塔板支持件结构

塔板的支持件是焊在塔壁上的支持圈、支持板、降液板连接带和受液盘等。一般情况下，塔盘上的降液管及受液盘可与支持圈、支持板一起焊在塔壁上，形成塔盘的固定件，如图 4-147、图 4-148 所示。这种结构既可避免泄漏，又简化结构、方便制造。但对于易于聚合、结焦和产生沉淀的物系，则应设计成可拆的结构，以利于经常清理。

塔盘的支持圈宽度，须随塔径的增大而增大，以补偿塔体椭圆度引起的绝对误差的影响。燕山石油化学总公司设计院的《化工设备设计统一规则》和 1980 年石油部炼油厂设计标准《塔盘设计技术规定》中关于支持圈和支持板的尺寸，分别列于表 4-30(a)、(b) 中。

4.12.4.1　分块式塔板的降液管

分块式塔板的降液管，分为可拆式和焊接固定式两种。常用型式有垂直式、倾斜式、阶梯式。

可拆式降液管由焊在塔壁上的连接带，可拆的降液板和紧固件装配而成。见图 4-149。当塔板间距小于塔体人孔时，降液板可采用整块的；反之，降液板应设计成最大尺寸能从人孔通

过的几块，然后在塔内拼装。可拆降液板的组合形式如图 4-150 所示，其中（a）结构采用搭接，组装时可调节，以减小安装误差；（b）结构系以折边作为辅助梁，可增加降液管的刚度，但组装时不能调节；（c）结构则为兼有二者优点的一种结构。

石油化工装置中有许多细高的塔，因塔体有弯曲度，制造中要保证塔盘支承件及堰、板的水平度是相当困难的。如果降液板和堰板都做成可调节的结构，当塔体垂直安装就位后就可进行水平校正，这对于实际板数与理论板数相近的场合十分必要。

从结构上说，可拆式降液管比固定式复杂，但它的优点是便于将零件运至塔外进行清理。

对于大直径的塔盘，为防止降液板在操作时产生震动和保证降液板到受液盘的距离，在降液板下部设置支撑筋（见图 4-151）。支撑筋板的结构视具体情况而定。当降液管和受液盘焊于塔体不可拆时，支撑筋亦可设计成焊接结构见图 4-151(a)，当降液管和受液盘为可拆结构时，支撑筋亦应设计成可拆结构见图 4-151(b)、(c)。支撑筋的数目和形状需按降液板和受液盘的具体情况确定。北京石油设计院《塔盘设计技术规定》中指出：降液板下沿长度≥1000mm时应设置支撑筋，其间距≤750mm。

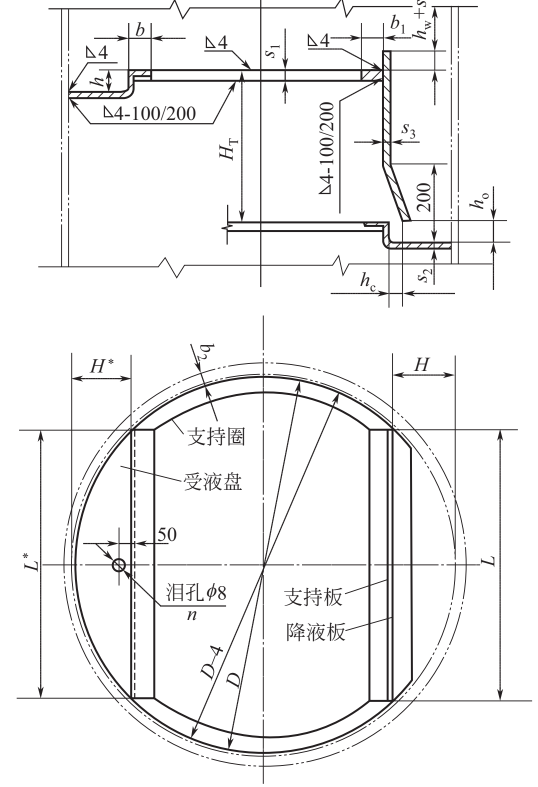


图 4-147 具有凹受液盘的单流塔盘固定件

表 4-30(a) 塔盘板支持件的尺寸之一 mm

塔 径	支持圈宽度	塔体不同腐蚀裕度下支持圈厚度			塔 径	支持圈宽度	塔体不同腐蚀裕度下支持圈厚度		
		0	3	>3～5			0	3	>3～5
800～1200	40	8	10	14	2000～3400	60	8	10	14
1400～1800	50	8	10	14	3600～6000	70	10	12	14

表 4-30(b) 塔盘板支持件的尺寸之二 mm

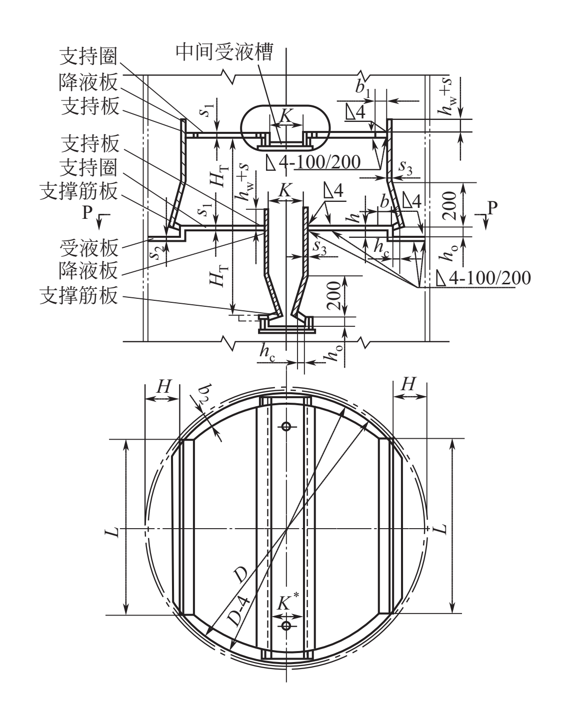
塔盘直径		800～1400	1600～2000	2200～3000	3200～4600	4800～6400	6600～8000
支持圈宽度		40	50	60	70	80	90
支持板宽度		40	50	60			
厚度	碳钢	8	10	10	12	14	14
	不锈钢	6	8	8	10	12	12

4.12.4.2 分块式塔板的受液盘

受液盘分平型和凹型两种。

(1) 平型受液盘

平型受液盘分焊接固定式和可拆式两种，可拆式结构见图 4-151。



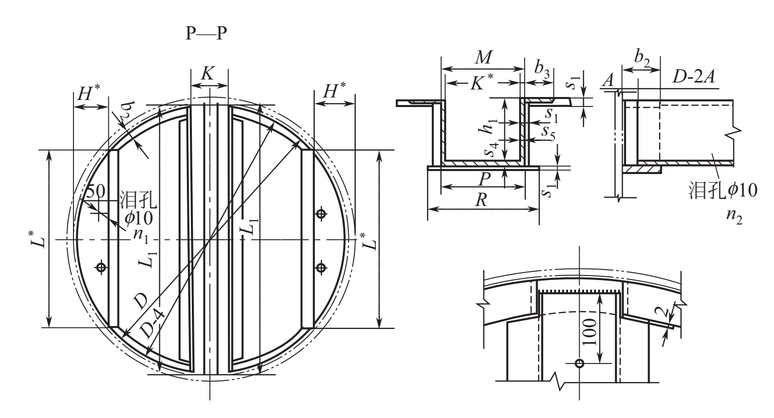


图 4-148 具有凹受液盘的双流塔盘固定件

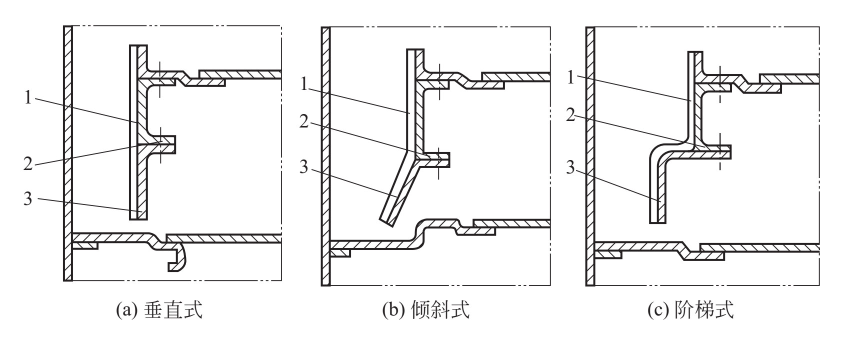


图 4-149 降液管的形式

1—连接板；2—紧固件；3—降液板

（2）凹型受液盘

凹型受液盘也分焊接固定式和可拆式两种。有时为了加强受液盘的刚度，在下方设加强筋。

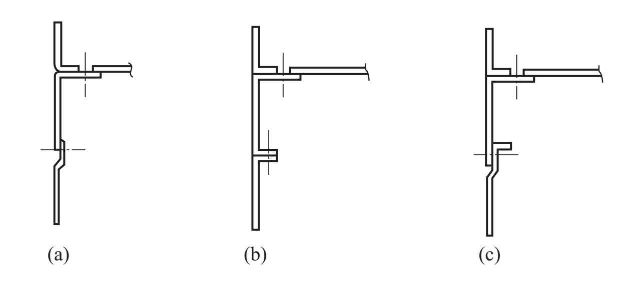


图 4-150 可拆降液板的组合

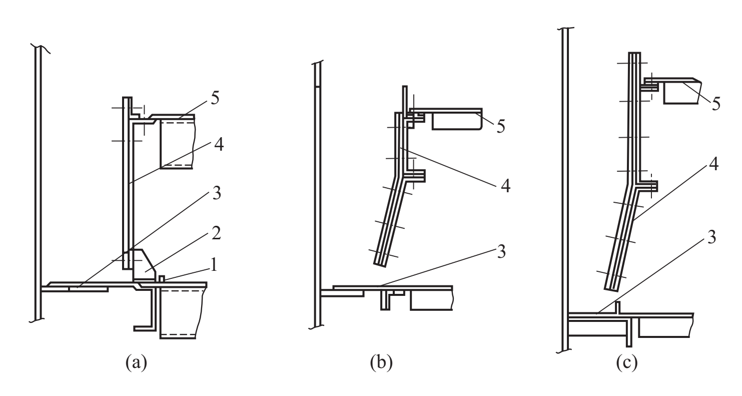


图 4-151 可拆式平型受液盘

1—入口堰；2—支撑筋；3—受液盘；4—降液板；5—塔盘板

注：此时受液盘兼作支承梁用

（3）液封盘

在塔或塔段最底一层塔板的降液管末端，应设液封盘。用于弓形降液管的液封盘，如图 4-152 所示，其中（a）为焊接固定式结构，（b）为可拆式结构。液封盘上，应开设排液孔。

4.12.4.3 分块式塔板的溢流堰

溢流堰结构有平直堰、齿形堰和可调节堰之分。

（1）平直堰

与可拆式降液管配用的出口堰，可用角钢或用钢板弯成角钢，用紧固件连接到塔板支持件或降液板上。堰板的两侧用紧固件固定在降液板的连接带上，如图 4-153 所示。

当出口堰顶高度 h_w 大于降液管底隙 h_o 时，在正对第一排气液接触元件的上游，应设置以 ϕ8mm 的圆钢或小型角钢构成的入口堰，如图 4-154 所示。对于分块式塔板，固定式入口堰结构简单，只需将入口堰分段地焊在分块塔板上即可。但一般设计成可拆式结构。

（2）齿形堰（略）

（3）可调节堰

把溢流堰设计成既可调节堰高、又可调节堰顶的水平度将更能适应生产条件的变化，见图 4-155，通常，塔板上液层高度调节范围是 25～50mm。

4.12.5 塔板紧固件

塔板紧固件用于分块式塔板之间。分块式塔板与支持圈、支持板、受液盘等的连接，见图 4-133、图 4-134。塔盘各部分连接紧固件的装配关系见图 4-156。

（1）螺纹卡板紧固件（又称卡子）

螺纹卡板紧固件主要用于塔板与支持圈或支持板的上可拆连接，如图 4-156A—A 所示。

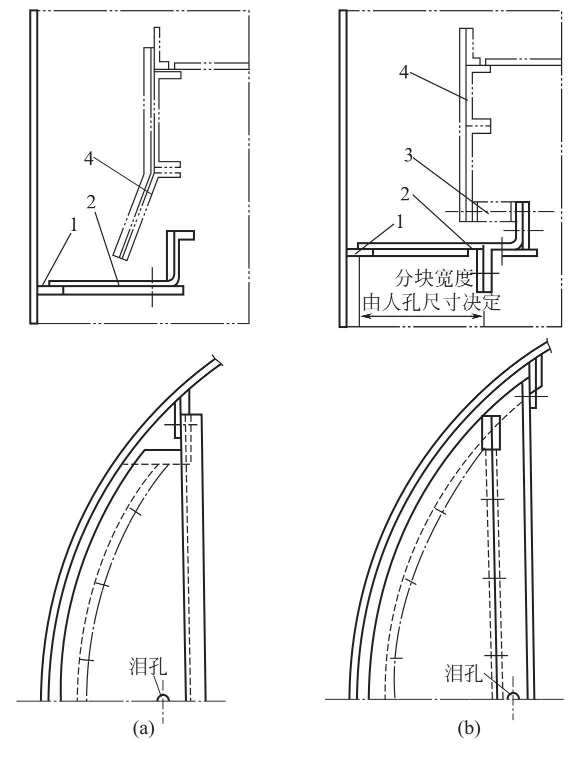


图 4-152　弓形降液管的液封盘

1—支持圈；2—液封盘；3—支撑筋；4—降液板

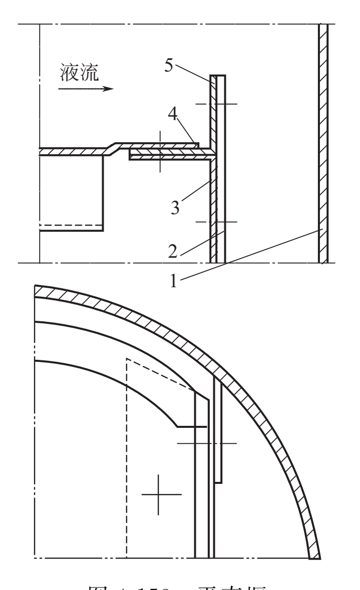


图 4-153　平直堰

1—塔壁；2—降液板连接带；3—降液板；
4—塔盘板；5—出口堰

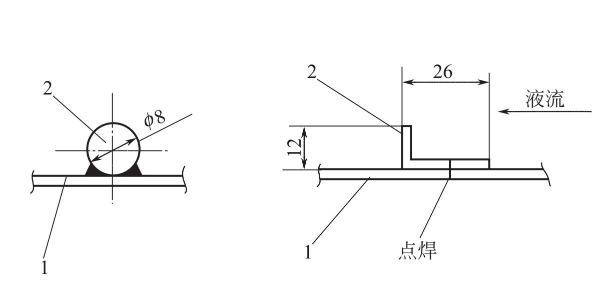


图 4-154　入口堰结构

1—塔盘板；2—入口堰

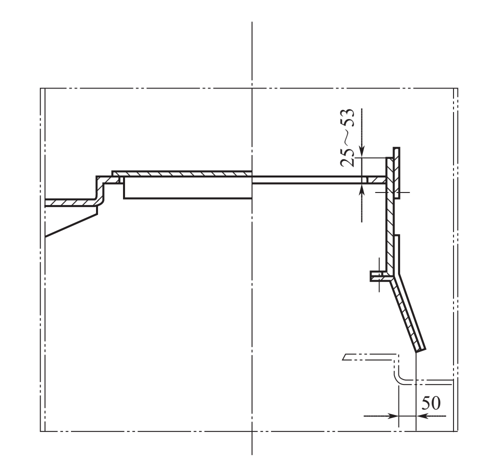


图 4-155　具有可调节堰、可拆降液板、自身梁式塔盘板的单流塔盘

卡子由卡板、椭圆垫板、圆头螺栓和螺母组成。JB/T 1119—1999 标准的卡子连接节点和零件图及尺寸见图 4-157～图 4-166 及表 4-31。当拧紧螺母时，通过椭圆垫板和卡板把塔板紧固在支持圈上。本紧固件适用于 6mm、8mm、10mm、12mm、14mm 五种厚度的支持圈和支持板。

（2）螺纹紧固件

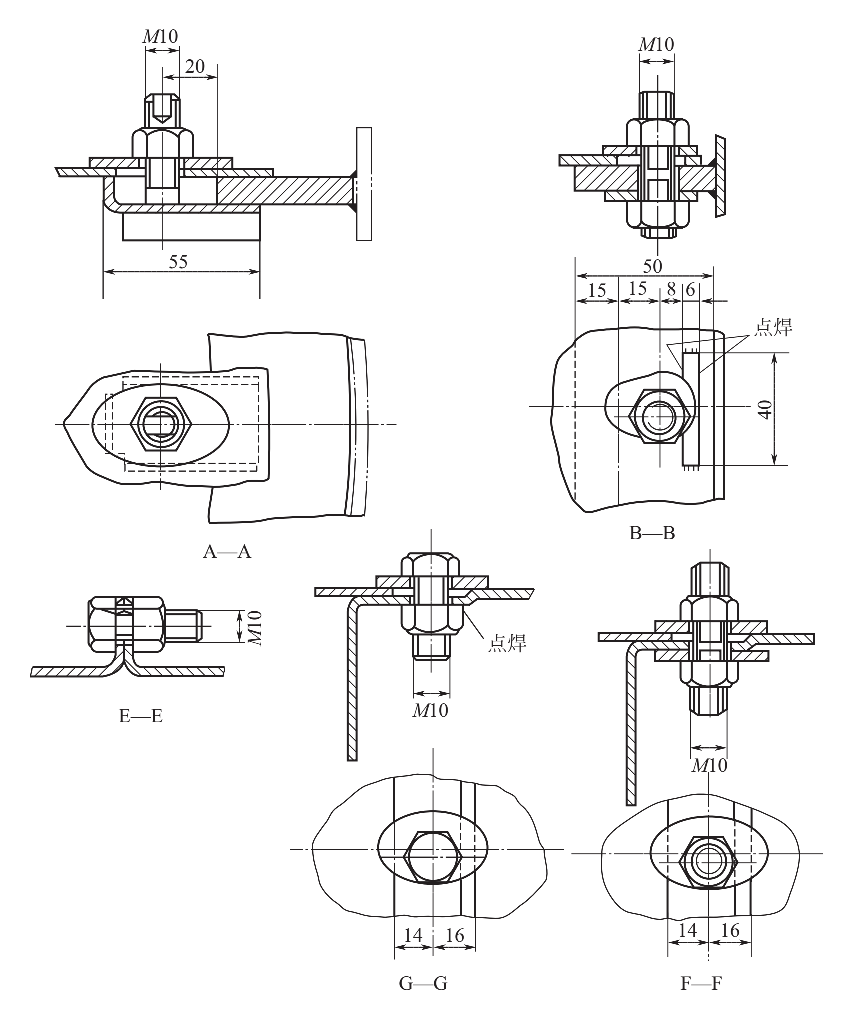


图 4-156　塔盘各部分连接节点

表 4-31　标准卡子零件的结构尺寸

mm

序号	标记	适用厚度(h)	总高(H)	卡板					圆头螺栓					椭圆垫板			螺母	
				a	a_1	d_1	δ_1	材料	L	L_0	d_3	螺纹	材料	d_2	δ_2	材料	螺纹	材料
1	K6A	6	47	60	53	11	3	Q235	35	25	15	M10	1Cr13	11	2	Q235	M10	Q235
2	K8A	8																
3	K10A	10																
4	K12A	12	52	65	58	13			40	30	17	M12		13	2.5		M12	
5	K14A	14																
6	K6B	6	47	60	53	11	2	1Cr18Ni9Ti	35	25	15	M10	1Cr18Ni9Ti	11	2	1Cr18Ni9Ti	M10	1Cr18Ni9Ti
7	K8B	8																
8	K10B	10																
9	K12B	12	52	65	58	13	3		40	30	17	M12		13	2.5		M12	
10	K14B	14																
11	K6C	6	47	60	53	11	2	1Cr17Ni13Mo2Ti	35	25	15	M10	1Cr18Ni12Mo2Ti	11	2	1Cr17Ni13Mo2Ti	M10	1Cr18Ni12Mo2Ti
12	K8C	8																
13	K10C	10																
14	K12C	12	52	65	58	13	3		40	30	17	M12		13	2.5		M12	
15	K14C	14																

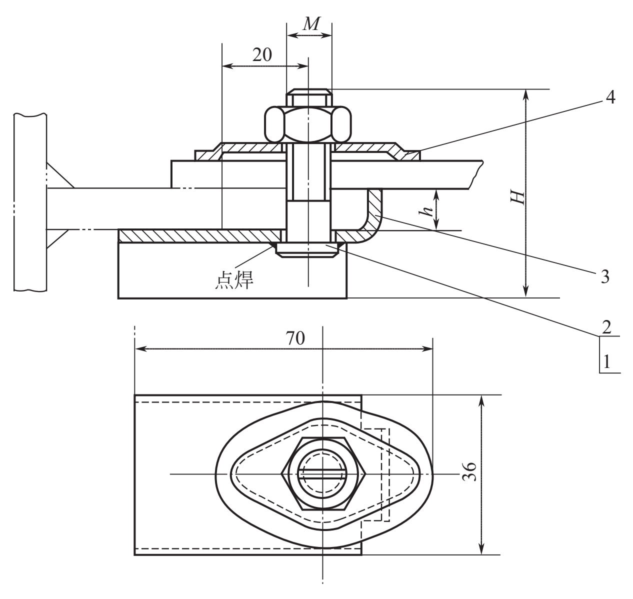


图 4-157　螺纹卡板连接

1—螺母；2—圆头螺栓；3—卡板；4—椭圆垫板

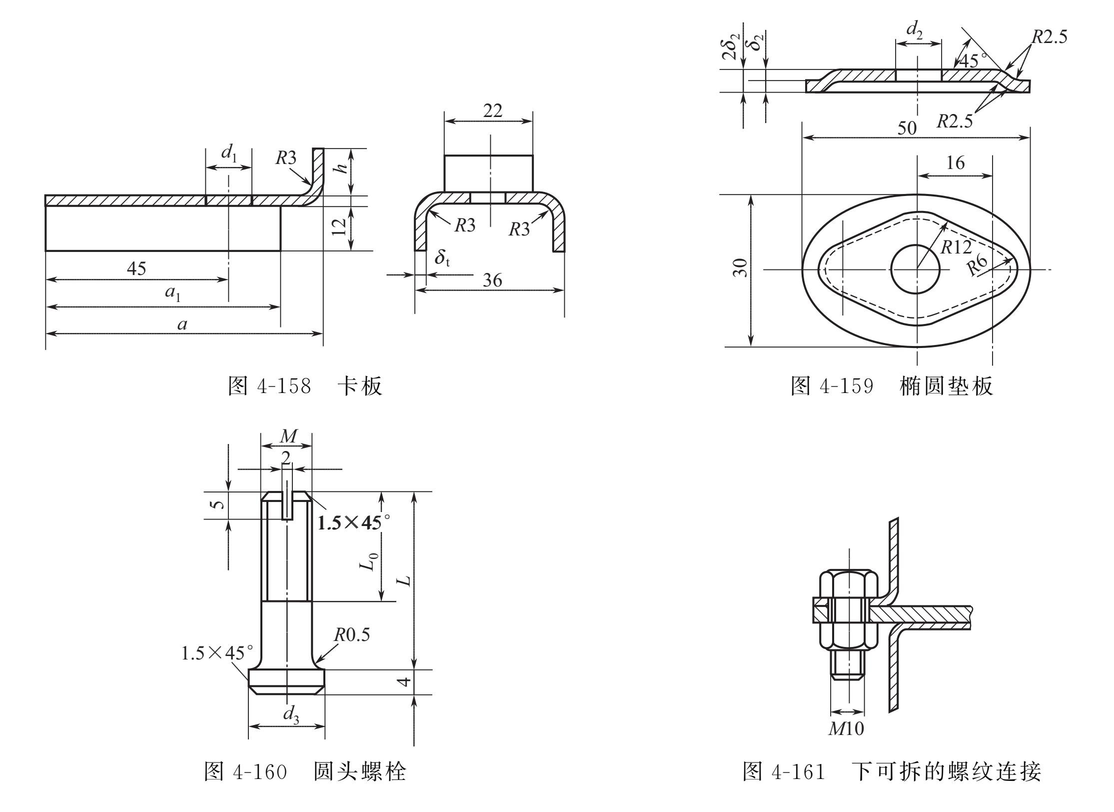


图 4-158　卡板

图 4-159　椭圆垫板

图 4-160　圆头螺栓

图 4-161　下可拆的螺纹连接

螺纹紧固件可用于塔板之间的连接，有上可拆（图 4-156，G—G，E—E），下可拆（图 4-161），上下均可拆（图 4-156，F—F）三种型式，还可用于塔板与支持板（圈）之间的连接（图 4-156，B—B）。

上下均可拆的螺纹连接已经标准化，制订有标准 JB/T 1120—1999，它是由螺柱、椭圆垫板、垫圈和螺母组成，其装配及零件图见图 4-162～图 4-164，该结构被连接零件的总厚度≤12mm。

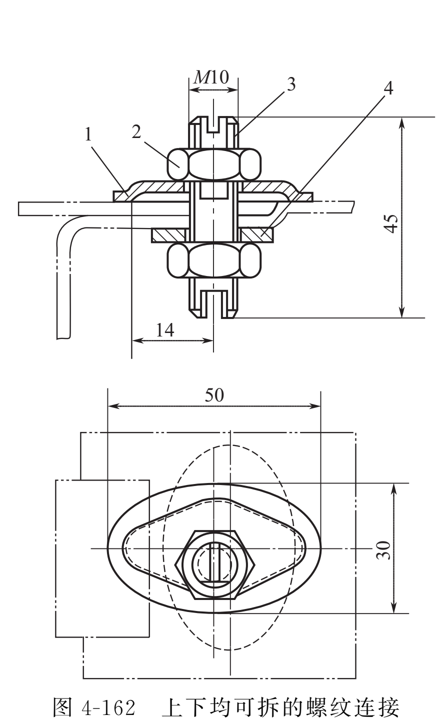


图 4-162　上下均可拆的螺纹连接

1—椭圆垫板；2—螺母；3—螺柱；4—垫圈

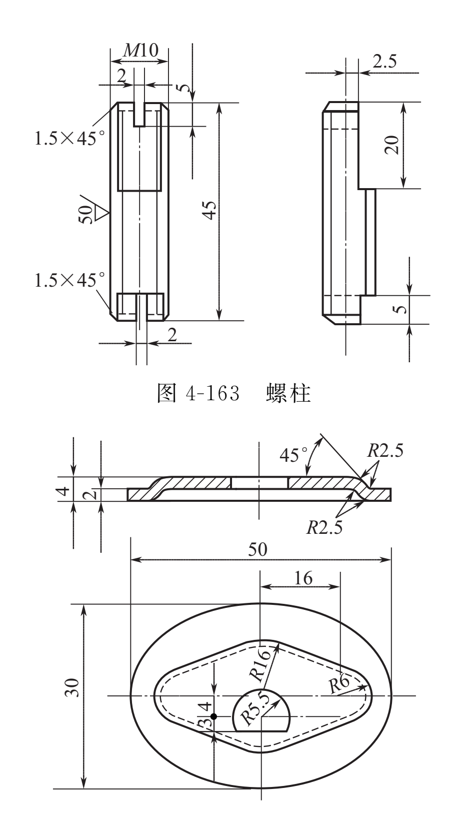


图 4-163　螺柱

图 4-164　椭圆垫板

(3) 楔卡紧固件

楔卡以楔紧代替螺纹连接，用作塔板紧固件时，有不怕锈蚀、不会咬死、装拆方便的优点，特别适用于必须经常检修、拆装或处理腐蚀性介质的塔设备。设计合理的楔卡楔紧后自锁能力强，不经锤击不会轻易松动，使用较为理想。楔卡种类较多，使用时可根据情况进行选择，下面仅介绍 X2 型楔卡。

X2 型楔卡由卡板、楔子和垫板组成，连接节点图见图 4-165，零件图见图 4-166～图 4-168，图中有关尺寸见表 4-32。

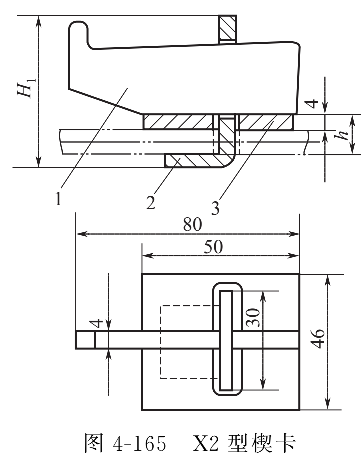


图 4-165　X2 型楔卡

1—楔子；2—卡板；3—垫板

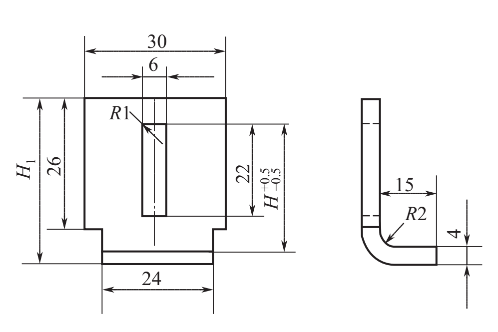


图 4-166　X2 型楔卡的卡板

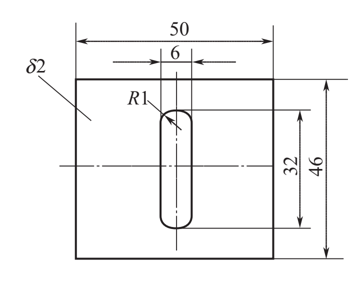


图 4-167　X2 型楔卡的垫板

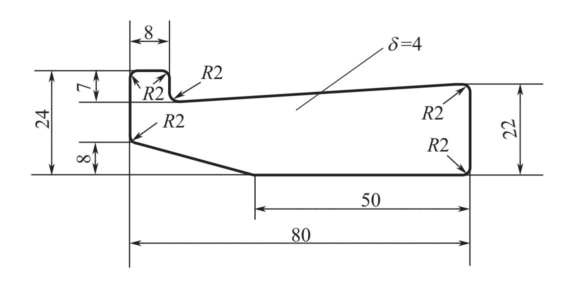


图 4-168　X1、X2 型楔卡的楔子

表 4-32　X2 型楔卡的结构尺寸　mm

序号	标　记	适用厚度[①] h	尺　寸		材　料
			H	H_1	
1	X2-6A	6	26	36	Q235
2	X2-6B				1Cr18Ni9Ti
3	X2-6C				1Cr17Ni13Mo2Ti
4	X2-8A	8	28	38	Q235
5	X2-8B				1Cr18Ni9Ti
6	X2-8C				1Cr17Ni13Mo2Ti
7	X2-10A	10	30	40	Q235
8	X2-10B				1Cr18Ni9Ti
9	X2-10C				1Cr17Ni13Mo2Ti
10	X2-12A	12	32	42	Q235
11	X2-12B				1Cr18Ni9Ti
12	X2-12C				1Cr17Ni13Mo2Ti
13	X2-14A	14	34	44	Q235
14	X2-14B				1Cr18Ni9Ti
15	X2-14C				1Cr17Ni13Mo2Ti

① 适用厚度系指包括垫板在内的被连接件的厚度总和。

示例：用碳钢 Q235 制造的 X2 型楔卡，用于被连接件厚度总和为 6mm 的塔盘上。其标记为：楔卡 X2-6A；JB/T 2878.2—1999。

4.12.6　塔板结构设计的其它考虑

4.12.6.1　折流挡板

单流型塔板，塔径较大时，易发生液流短路，应在塔板边缘处设置折流挡板。折流挡板的高度为溢流堰高度的两倍，如无溢流堰，可取为塔板上液层高度的两倍。折流板厚度不小于塔板厚度，采用不可拆结构时，可焊于塔板；采用可拆结构时，可用两个以上的螺栓予以固定。

4.12.6.2　引流板

对于通过降液管中加料的情况，为了改善加料板的操作条件，工业上常采用增加板间距的办法，这样一来，降液板的长度随之增加（对于可拆式降液管，可增加分块数目），为了降免进料管中喷洒液流冲击降液板连接处引起的飞溅，可在降液板上安装引流板，其形状如图 4-169 所示。

4.12.6.3　塔段结构改变时的降液管结构型式

（1）塔板溢流程数改变时的结构

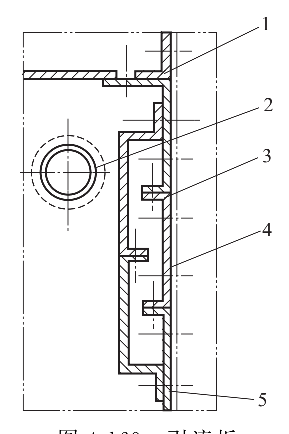


图 4-169 引流板

1—出口堰；2—进料管；3—降液板；4—支持板；5—引流板

塔板从单流型改成双流型时降液管结构见图 4-170。适用于 $d+25\text{mm}\leqslant W_1$ 或 W_2 的情况。设计时，应使 $h_0=d/2$，且 $h_0\geqslant 75\text{mm}$；$h_w=h_0+50\text{mm}$；$A\geqslant H_{T1}$，$B\geqslant 3/4H_{T2}$。H_{T1} 为上层塔板间距，H_{T2}为下层塔板间距。以上是塔板上液流方向不变的情况，当单流型改为双流型时，塔板上液流方向同时作 90°改变时，降液管结构如图 4-171 所示，设计时，应使 $A\geqslant H_{T1}$，$B\geqslant H_{T2}/2$。

（2）塔径改变时的降液管结构

以单溢流为例，如图 4-172 所示。其中（a）是常用结构，（b）是代用结构。设计时应使 $A\geqslant H_{T1}$，$B\geqslant \frac{H_{T2}}{2}$，$X\geqslant 0.866(D_2-D_1)$，$Y\geqslant 75\text{mm}$。

4.12.6.4 排液孔（泪孔）

板式塔在停止操作时，塔板、受液盘、液封盘等均应能自行排净存液，否则就必须开设排液孔。通常此孔多开在溢流堰附近，这在正常操作时对板效率影响最小。另外在塔板最低处，也应开设少量排液孔，使塔板积液能完全排净。

排液孔的直径及数量，视液体流动性及规定的排空时间而定。直径太小，易堵塞；直径太大，则漏液太多，影响效率。排液孔一般取 $\phi 8\sim 15\text{mm}$。孔数可按每平方米塔板面积有 $1.0\sim 3.0\text{cm}^2$（一般用 2.5cm^2）的开孔面积计算。对塔板数较多的大塔可采用较大的开孔面积比，对小塔则可取较小的开孔面积比。对受液盘、液封盘，则不论其面积大小，至少应开设一个 $\phi 10\text{mm}$ 的排液孔。

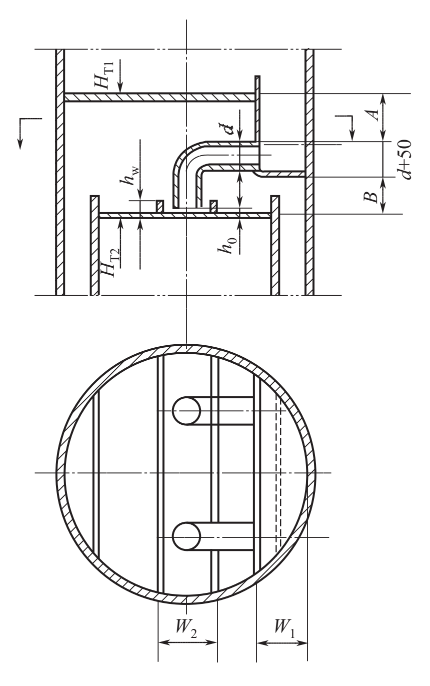


图 4-170 单流改成双流时的降液管

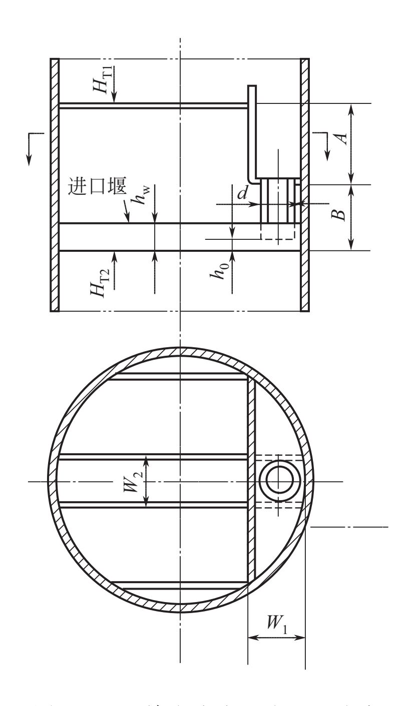


图 4-171 单流改成双流、且流向作 90°改变时的降液管

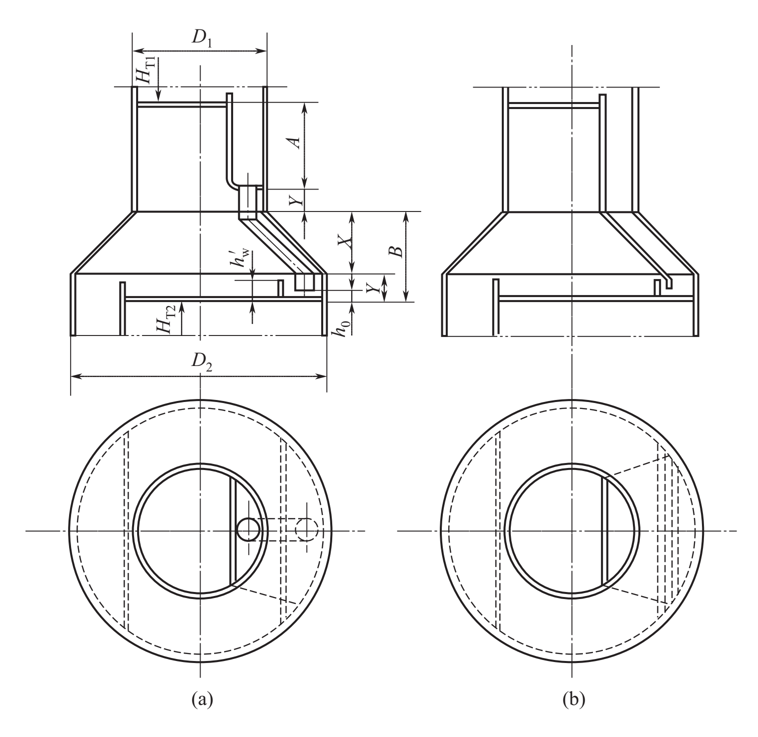


图 4-172　塔径改变时的降液管

整个塔积液排空时间可用下式计算

$$\tau = 1.5\,\frac{n\sqrt{h_w}}{A_w} \tag{4-186}$$

式中　τ——塔中液体的排空时间，h；

n——塔板数；

h_w——出口堰高，m；

A_w——单位塔板面积的排液孔面积，cm^2（排液孔面积)/m^2（塔板面积)。

4.13　填料塔

4.13.1　填料塔的特点

填料塔与板式塔相比有一定的优越性，尤其近年来开发出各种新型高效填料，其优点更为突出，应用范围日益拓宽。其具体特点分述如下。

① 压降很低，可应用于真空精馏等对压降有限制的操作系统。

② 新型高效填料的开发，使填料塔的生产能力（允许气速）和效率等于或超过了板式塔，见表 4-33[70]。国内外许多装置用新型填料改造板式塔，使生产能力和效率有较大幅度的提高[71,72]。

表 4-33　板式塔、填料塔的性能指标[73]

性能指标 \ 塔型	板式塔	散装填料	规整填料
容许负荷因子 $F/[m/s\cdot\sqrt{kg/m^3}]$	0.3～2.44	0.3～2.93	0.12～4.4

续表

性能指标 \ 塔型	板式塔	散装填料	规整填料
每一理论级的压降/Pa	400～1067	120～240	1.3～106.7
等板高度 *HETP*/m	0.6～1.2	0.45～1.5	0.1～0.75

注：本表概括了不同规格、尺寸的塔板、填料，故参数范围较宽。

③ 操作弹性大。

④ 能处理起泡物系。

⑤ 一般填料易被液体中悬浮的固体物所堵塞，而一些大空隙率的格栅类填料，在高气速冲刷下具有自洁作用，不易堵塞且传热性能优于挡板。

⑥ 填料的材质选择性广，如金属、塑料、陶瓷、石墨等，适应更宽的化学体系和操作系统。

⑦ 持液量小，适于热敏性物料的处理。

⑧ 对小型塔（直径≤0.6m）总的投资费用较板式塔低[74]，但大型塔则投资费用较高。

⑨ 塔内设置中间换热不便。

⑩ 侧线抽出较难，结构复杂。

⑪ 对气液初始分布要求高。

⑫ 过程控制较困难，因持液量小，灵敏。

4.13.2 填料塔的结构

填料塔是连续接触式气液传质设备。其结构如图 4-173 所示，由塔壳体、填料、塔内件、气液进出口管件等组成。

填料是填料塔内气液传质元件，决定了塔内气液流动及接触传递方式，故填料的材质、结构、尺寸等均影响传质有效表面积和传质系数，决定了传质过程的适应性、有效性与经济性。填料下方有填料支撑，用于负担填料的重量。填料上方有液体分布器，其作用是将进口的液体均匀地分布在整个填料的横截面上，保持良好的初始分布。由于液体在填料层内的流动过程中有壁效应且形成沟流，故过高的填料层在其中间应设液体再分布器，使液体重新均匀分布。

大直径塔内放置薄层的高孔隙率填料时，易引起气流在塔截面上分布不均匀，从而影响填料的传质效率，此时还应设置进口气体分布器，使进料管内高速气流均匀分布在塔的横截面积上。

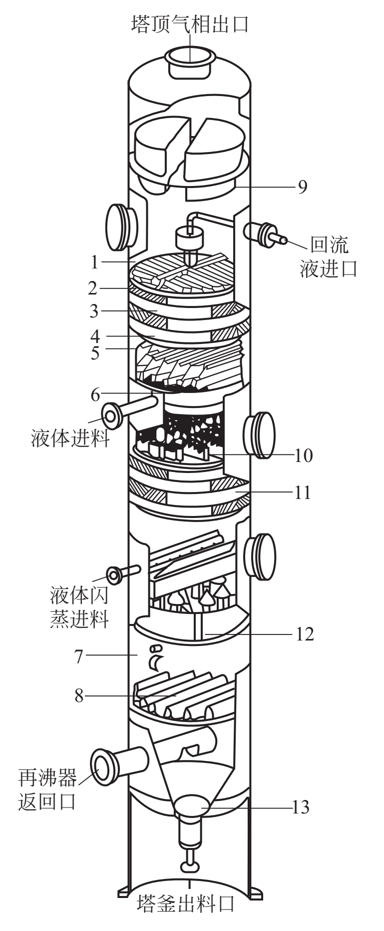


图 4-173 填料塔

1、10、12—液体分布器；2—填料压板；3、11—规整填料；4—填料支撑；5—液体收集器；6—集液槽；7—散装填料；8—填料支撑板；9—除沫器；13—防涡流器

为防止高速气流将填料层吹动或吹起，填料层顶端设有填料压圈或床层限位器。此外，为引出侧线，需要液体收集器。

有关这些部件的设计，将在以后小节中详述。

4.13.3 塔填料的分类

塔填料按其单元结构与在塔内的装填方式不同分为散装（或乱堆）和规整填料两大类。

4.13.3.1　散装填料

最初的散装填料可追溯到使用焦炭、石块等无定形物的原始阶段。1914 年环状实壁填料——拉西环（Rashing Ring）的开发应用，大大提高了散装填料的比表面积和孔隙率，使填料塔的性能指标压降大大降低，效率和通量有了大幅度提高，从此散装填料的研究开发进入了科学的轨道。1948 年德国 BASF 公司在拉西环基础上开发了在环壁上开窗、环内带有舌片的鲍尔环（Pall Ring），增加了填料内部横向的气相湍流和液体润湿性，散装填料的性能再次得到大幅度提高，随后不同的开发商继续改进鲍尔环结构衍生出哈埃派克（Hy-Pak）和阶梯短环（CMR）等，性能上都较鲍尔环有所提高。20 世纪 30～40 年代间还开发有贝尔弧鞍（Bell Saddles）和矩鞍环（Intalox Saddles）鞍形填料，鞍形填料间的气液分布性能优于环形填料，但通量却受到了限制。1977 年美国 Norton 公司推出了 IMTP（Intalox Metal Tiwer Packing），在我国称为金属环矩鞍填料。它巧妙地将环形结构和鞍形结构结合在一起，集开槽环、鞍形、低高径比填料的优点于一身，又一次获得散装填料性能上的显著提高，80 年代开发的鞍环形填料还有 Nutter Ring 等，这类散装填料至今在金属散装填料的工业应用中占有明显优势。随着工程塑料技术的发展，很多形状较为复杂的散装填料可以通过注塑成型，集环形和鞍形的优点，开发出 TRI 等球形填料，这类填料比表面积大，在塔内堆放时，孔隙率比较均匀，不会有架桥和空穴现象，气液分布均匀。球形填料在塑料散装填料的工业应用中占有绝对优势。

在工业应用中，有各种形形色色的散装填料，追溯起来都是基于环形、鞍形和鞍环形，以增加填料比表面积、提高孔隙率、增强填料表面液体润湿性、改善填料间气液流动状态为目标，在其结构上进行优化改进中不断地发展而来，如图 4-174 所示。这些散装填料的详细介绍见本章 4.14 节。

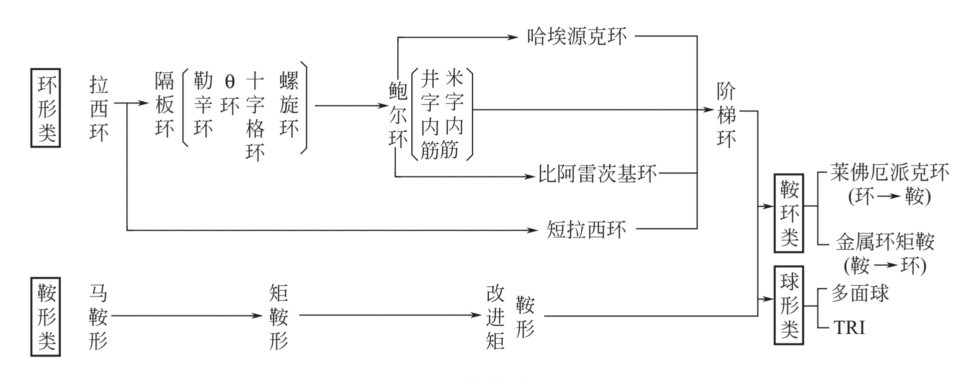


图 4-174　散装填料的分类

另外，还有一类用于实验室研究的小型超高效散装填料，这类填料的尺寸相当小，一般只有 1.5～10mm，比表面积一般在 $1000m^2/m^3$ 以上，采用丝网、细金属丝、刺孔金属片等制造，由于毛细管作用，填料表面润湿性能相当好，每米理论级数可达上百块。常用的超高效散装填料有：θ 环、鞍形网、压延孔环、螺线圈、网带卷等。这类散装填料虽然分离效率非常高，但处理量小，而且放大效应非常明显，价格也昂贵，不适用于工业化装置内应用。但它们极强的表面成膜原理被引用到工业高效新型填料的开发思路中，如：金属填料的压纹、刺孔；陶瓷填料表面增加沟纹；塑料填料表面增加褶皱等。

4.13.3.2　规整填料

规整填料是一种在塔内按均匀几何结构排布，整齐堆砌的填料。它规定了填料层内的气液接触路径，避免了沟流和壁流出现；同时，这种填料比表面积大，空隙率高，压降很小，可以

保证大直径下塔内有较高的传质、传热效果。因此，近二十年来，以波纹填料为代表的各种通用规整填料在工业塔器中得到广泛应用。

规整填料按结构特点可按图 4-175 分类[75]。

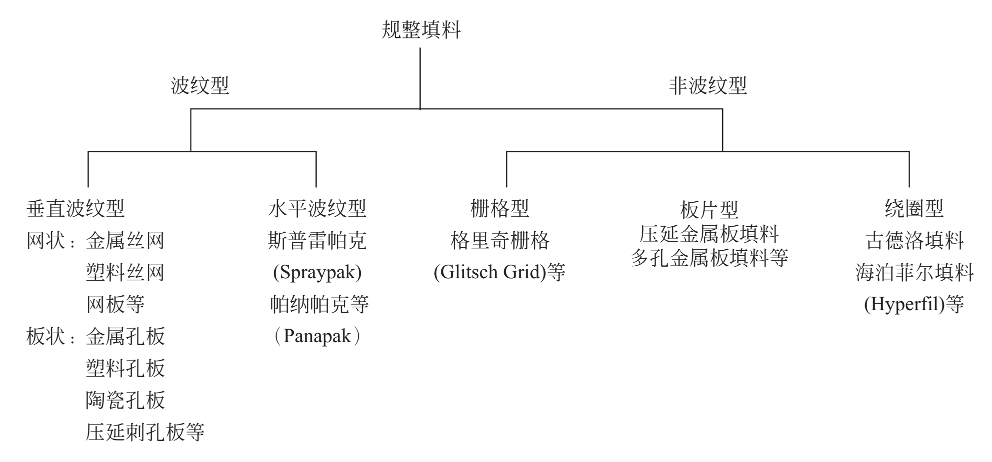


图 4-175　规整填料的分类

规整填料的起源可追溯到 20 世纪初，但直到 20 世纪 60 年代才有实质性进展[76]。20 世纪 70 年代瑞士 Sulzer 公司首先报道了效率高、通量大、压降低、持液量小的金属丝网波纹填料[77,78]，之后该公司又开发了板片波纹型填料 Mellapak。这些通用型填料在若干工业领域中的成功应用，使规整填料的研究及工业化应用十分活跃，新产品层出不穷。20 世纪 80 年代以后相继有瑞士 Kuhni 公司的 Pombopak、德国 Montz 公司的 Montz-Pak、美国 Norton 公司的 ISP、英国 Jaeger 公司的 Max-pak 及德国 Rashing 公司的 Ralu-Pak 等规整填料出现。近年 Sulzer 公司又推出了一种结构新颖、多通道的优流（Optiflow）规整填料和 Mellapakplus。国内在规整填料方面的工作也取得了很大的成绩。除对原有波纹型规整填料进行实验及推广应用外，还相继开发了多种不同类型的规整填料，例如碳钢渗铝板波纹填料、压延板波纹填料、板花填料、脉冲填料及 LH 型规整填料[75]等，并已研制出与国外水平一致的系列规整填料产品。

4.13.4　填料的几何特性

4.13.4.1　散装填料单体及填料层的几何参数

（1）填料的公称尺寸及实际尺寸

公称尺寸表示填料的大小规格。环形、球形填料以外径为公称尺寸。鞍形填料及环鞍形填料以腰径为公称尺寸。实际尺寸表示填料特征的主要尺寸，如环形填料的实际尺寸为：外径（d_p）×高度（H）×厚度（δ）。以上尺寸均以 mm 为单位。

（2）填料（层）比表面积 a

指单位体积填料层中填料几何表面积的总和，单位 m^2/m^3 填料层。

（3）填料层堆积个数 n

指堆积于每立方米填料层中填料单体的个数，单位为 $1/m^3$。填料层的比表面积一般为每个填料单体的面积与 n 的乘积。

（4）填料层空隙率 ε

指单位体积填料层中空隙部分的体积，或空隙体积（自由空间）占填料层体积的分数。

（5）填料层堆密度（或堆积重度）ρ_p

指每立方米填料层的填料质量（或重量），单位为 kg/m^3。

需要说明，以上 a、n、ε、ρ_p 诸值与塔径及填料装填方式有关，因为塔边壁处的空隙率常较塔中央部分为大，装填方式也影响各填料单体间的紧密度，故测定以上诸参数时，塔（容器）与填料公称尺寸之比至少大于 8，高度大于塔径 2 倍，填料干装并整平时的 n 值要较湿装（塔内充水）略高。

4.13.4.2　规整填料层几何参数

规整填料中以波纹填料应用最广。本节仅介绍这种填料的几何参数。一般由构成填料层的单体——波纹片的几何结构及特性尺寸（见图 4-176）来表征。

① 波峰高 h。

② 波距 $2B$。

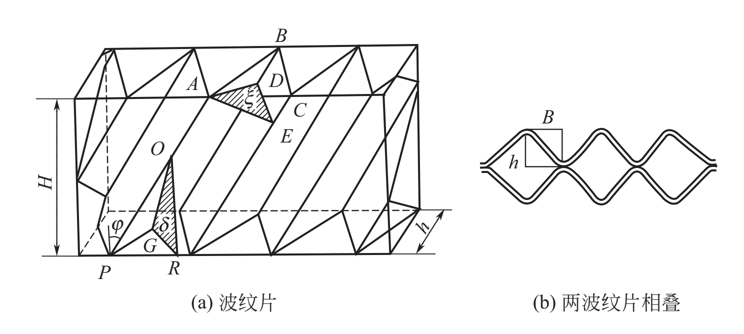
③ 齿顶角 ξ。

④ 波纹倾角 φ。

通常波纹填料的 $B \approx h$，ξ 为 75°～90°，常用 78°～81°，$\varphi = 45°$（Y 型）、30°（X 型）。

⑤ 水力（或当量）直径 d_H，表征规整填料单元流体通道的大小，按流体力学规则可导得

$$d_H = \frac{4\varepsilon}{a} \tag{4-187}$$



(a) 波纹片　　(b) 两波纹片相叠

图 4-176　波纹板示意

⑥ 比表面积。定义同散装填料，数值可通过下式计算

$$a = \frac{2S}{hB}(1-\varphi) \tag{4-188}$$

式中，S 为波纹的边长（图 4-176 中的 DE）；φ 为波纹片上的开孔率，约 10%，现有些填料虽开孔，但未将金属片冲去（如 Intalox 规整填料），则 φ 为 0。

填料的比表面积对其流体力学与传质性能影响极大，故波纹填料常以比表面积表示填料的型号规格。

⑦ 空隙率 ε。定义同散装填料，经推导波纹填料的空隙率为

$$\varepsilon = 1 - a\delta/2 \tag{4-189}$$

式中，δ 为波纹板片（或网）的厚度，m。

⑧ 堆积密度 ρ_p　定义同前，其值为

$$\rho_p = (1-\varepsilon)\rho_M \tag{4-190}$$

式中，ρ_M 为填料材质的密度，kg/m^3。

4.13.5　填料塔的流体力学性能

4.13.5.1　填料塔的流体力学状态

对大多数气（汽）液传质过程来说，填料塔中气、液呈逆流操作。决定填料层操作状态的

条件有：

① 气体空塔气速 u，m/s

$$u=\frac{V_s}{\pi/4D^2}$$

式中　V_s——气体体积流量，m^3/s；

D——塔内径，m。

② 液体喷淋密度 L，$m^3/(m^2 \cdot h)$

$$L=\frac{L_h}{\pi/4D^2}$$

式中　L_h——液体体积流量，m^3/h。

③ 填料的几何特性。

④ 物料（气、液）的物性，如黏度 μ，表面张力 σ，密度 ρ 等。

填料层的流体力学性能主要包括压降 Δp、持液量、载点、泛点及有效传质表面积等。这些参数均与填料塔的流体力学状态有关。

当气体通过干填料层时，由于填料层阻力，使气体压力下降，压降随气速的 1.8～2 次方上升（见图 4-177 中 $L=0$ 线）。当有液体喷淋时，由于液体附在填料上，故填料层内有一定持液量，随着喷淋密度的提高，持液量增加，液体所占空间加大，压降增加。在一定喷淋密度下，随着气速增至某一值，其摩擦阻力开始使液膜加厚，持液量增加，因而使 Δp-u 线斜率增加，这一转折点称载点。若气速继续增加至某一值，气体对液体的摩擦阻力使填料层中持液量足够多，从而使液体成为连续相，而气相由连续相转为分散相，以鼓泡方式通过液体，此时压降陡然增加，Δp-u线出现另一转折点，即为液泛点，此时气速称泛点气速，通常为填料塔中的最大允许气速。

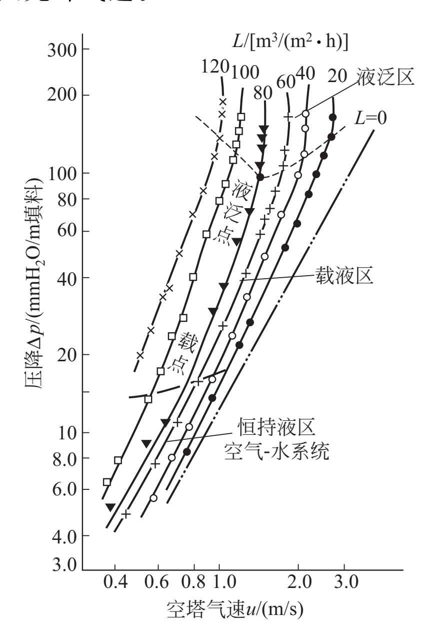


图 4-177　填料塔 Δp-u 关系

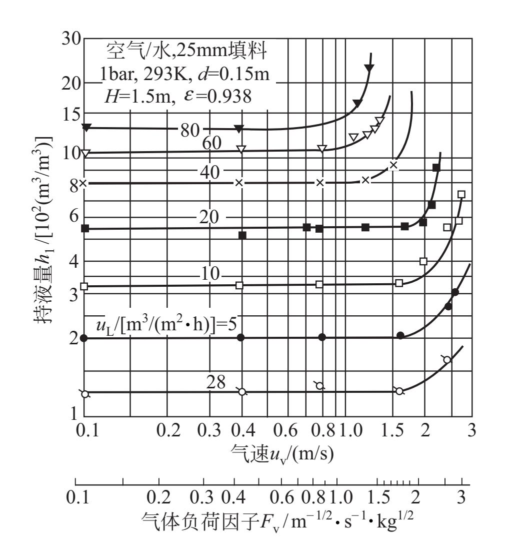


图 4-178　填料层持液量

故填料塔操作时有以下三种流体力学状态。


① 恒持液量状态

此时气速低于载点气速，气体对液体的曳力小，填料上液膜厚度基本不变，持液量不变，见图 4-178。

② 载液状态气速在载点以上泛点以下，液膜加厚，且发生波动，持液量随气速上升。传质状况良好。

③ 液泛状态

液相转为连续相，气体呈鼓泡态，湍动强烈，填料层中返混剧烈，传质恶化，压降剧增。

4.13.5.2 填料塔的流体力学模型

研究者曾对各种填料在不同条件下进行了大量实验研究，得出了压降、持液量、泛点等的大量数据。并在此基础上得出了许多计算公式，近年来，一些研究者从基本原理出发，综合了填料的实验数据，提出了计算填料塔的流体力学与传质模型，兹摘要介绍如下。

(1) Billet 模型[79,80]

Billet 从填料表面流体中微元体所受重力与摩擦力的平衡出发，以垂直管流模型为基础，综合了现代填料的实验数据，提出了系统的流体力学参数计算关联式。

① 填料层压降 Δp。单位高度填料层的压降公式为

$$\frac{\Delta p}{H}=\xi_L\frac{a}{(\varepsilon-h_L)^3}\frac{\rho_V u_V^2}{2}\frac{1}{f_s} \tag{4-191}$$

式中 H——填料层高度，m；

a——填料比表面积，m^2/m^3；

ε——填料层空隙率，m^3/m^3；

h_L——填料层滞液分数，m^3/m^3；

ρ_V——气体密度，kg/m^3；

f_s——壁效应因子，

$$f_s=\left(1+\frac{4}{aD}\right)^{-1}$$

D——塔内径，m；

ξ_L——湿填料层阻力系数；

$$\xi_L=C_pW\left(\frac{64}{Re_V}+\frac{1.8}{Re_V^{0.08}}\right)\left(\frac{\varepsilon-h_L}{\varepsilon}\right)^{1.5}$$

其中，$C_p\left(\frac{64}{Re_V}+\frac{1.8}{Re_V^{0.08}}\right)=\xi_0$（干填料阻力系数）。

C_p——与填料形状尺寸有关的系数，见表 1-40；

$$Re_V=\frac{u_V d_p \rho_V}{(1-\varepsilon)\ \mu_V}f_s$$

d_p——填料水力直径；

$$d_p=\frac{6(1-\varepsilon)}{a}$$

W——与液流有关的系数；

$$W=\left(\frac{h_L}{h_{LS}}\right)^{0.3}\exp\left(\frac{Re_L}{200}\right)$$

$$Re_L=\frac{u_L\rho_L}{a\mu_L}$$

u_L、ρ_L、μ_L 分别为液体喷淋密度 $m^3/(m^2 \cdot s)$，液体密度 kg/m^3，液体黏度 $Pa \cdot s$ 或 $kg/(m \cdot s)$；

h_{LS}——载点持液量，m^3/m^3。

② 持液量 h_L

$$h_L = h_{LS} + (h_{Lf} - h_{LS})\left(\frac{u_V}{u_{Vf}}\right)^{13} \tag{4-192}$$

式中　h_{Lf}——泛点持液量，m^3/m^3；

实验得出　$h_{Lf} = 2.2h_{LS}$

∴

$$h_L = h_{LS}\left[1 + 1.2\left(\frac{u_V}{u_{Vf}}\right)^{13}\right] \tag{4-193}$$

式中　u_{Vf}——泛点气速，m/s。

$$(h_L)_{u_V \leqslant u_{VS}} = h_{LS} = \left(12\frac{\mu_L a^2 u_L}{\rho_L g}\right)^{1/3}\left(\frac{a_h}{a}\right)^{2/3} \tag{4-194}$$

式中　a_h——填料的水力学比表面积，m^2/m^3；

实验得

$$\left(\frac{a_h}{a}\right)_{Re_L<5} = C_h Re_L^{0.15} Fr_L^{0.1} \tag{4-195}$$

$$\left(\frac{a_h}{a}\right)_{Re_L \geqslant 5} = 0.85 C_h Re_L^{0.25} Fr_L^{0.1} \tag{4-196}$$

式中　$Fr_L = \frac{u_L^2 a}{g}$ 弗劳德准数；

C_h——与填料有关的系数，见表 1-40。

式(4-191) 适用于载液状态以下，当气速低于载点气速 u_{VS}时，则 $h_L = h_{LS}$为常数。

③ 泛点气速 u_{Vf}

$$u_{Vf} = \sqrt{2} C_f \left[FP\left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.2}\right]^{n_f}(\varepsilon - h_{Lf})^{1.5}\left(\frac{\rho_L h_{Lf}}{a \rho_V \varepsilon}\right)^{0.5} \tag{4-197}$$

式中　C_f——与填料有关的系数，见表 1-40；

$FP = \frac{L}{V}\sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$——流动参数；

L，V——液、气相质量流量，kg/h；

$FP \leqslant 0.4$ 时，$n_f = -0.194$

$FP > 0.4$ 时，$n_f = -0.708$

h_{Lf}——液泛点持液量，m^3/m^3；

$$h_{Lf} = 0.3741\varepsilon\left(\frac{\mu_L/\rho_L}{\mu_w/\rho_w}\right)^{0.05} \tag{4-198}$$

当 $0.1 < u_L < 200 m^3/(m^2 \cdot h)$时，$\mu_C > 1 \times 10^{-4} Pa \cdot s$。

通常测得的泛点值较小，因为实际由于塔的不稳定和散堆填料层的松动，泛点并未真正达到。

④ 载点气速 u_{VS}

$$u_{VS}=C_S\left[FP\left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.4}\right]^{n_s}(\varepsilon-h_{LS})\left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\frac{h_{LS}}{a}\right)^{0.5} \tag{4-199}$$

$$FP\leqslant 0.4,\ n_s=-0.326$$

$$FP>0.4,\ n_s=-0.723$$

载点气速约为泛点气速的70%。

【例 4-1】 用水吸收空气中的SO_2，已知气量$V=3148\text{kg/h}$，水量$L=73405\text{kg/h}$，气相密度$\rho_V=1.383\text{kg/m}^3$，$\rho_L=998.2\text{kg/m}^3$，气相黏度$\mu_V=0.0181\text{cP}=1.81\times10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$。$\mu_L=1\text{cP}$（$1\text{cP}=1.0\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$）。选用$\phi38$塑料鲍尔环，试用Billet法求液泛气速$u_{Vf}$，载点气速$u_{VS}$，每米填料层的压降$\Delta p/H$，持液量$h_L$。

解 ① 泛点气速

查表1-39和表1-40知$a=151.1$，$\varepsilon=0.96$，$C_f=1.745$（按表中只有$\phi35$鲍尔环，$C_f=1.742$，内插得$\phi38$时$C_f=1.745$，对计算结果影响不大）

$$\varphi=\frac{L}{G}\sqrt{\rho_V/\rho_L}=\frac{73405}{3148}\sqrt{\frac{1.383}{998.2}}=0.868$$

$$h_{Lf}=0.3741\times0.906\times1=0.339$$

由式(4-197)

$$u_{Vf}=\sqrt{2}\times1.745\left[0.868\left(\frac{0.001}{1.810\times10^{-5}}\right)^{0.2}\right]^{-0.708}$$

$$\times(0.906-0.339)^{1.5}\left(\frac{998.2\times0.339}{151.1\times1.383\times0.906}\right)^{0.5}$$

$$=0.882$$

塔径 $$D=\sqrt{\frac{3148/1.383}{3600\times0.785\times0.882\times0.7}}\text{m}=1.142\text{m}$$

圆整取 $$D=1.2\text{m}$$

实际气速为 $$u_V=\frac{3148/1.383}{3600\times0.785\times1.2^2}\text{m/s}=0.56\text{m/s}$$

② 持液量h_L

$$h_{LS}=\left(12\frac{\mu_L a^2 u_L}{\rho_L g}\right)^{1/3}\left(\frac{a_h}{a}\right)^{2/3}$$

$$u_L=\frac{73405/998.2}{3600\times0.785\times1.2^2}\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s})=0.01807\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s})$$

$$Re_L=\frac{u_L\rho_L}{a\mu_L}=\frac{0.01807\times998.2}{151.1\times0.001}=119.37$$

$$Fr_L=\frac{u_L^2 a}{g}=\frac{0.01807^2\times151.1}{9.81}=5.035\times10^{-3}$$

$$\frac{a_h}{a}=0.85\times0.718\times119.37^{0.25}\times(5.035\times10^{-3})^{0.1}$$

$$=1.188$$

$$h_{LS}=\left(12\frac{\mu_L a^2\cdot u_L}{\rho_L g}\right)^{1/3}\left(\frac{a_h}{a}\right)^{2/3}$$

$$=\left(12\times\frac{0.001\times151.1^2\times0.01807}{998.2\times9.81}\right)^{1/3}(1.188)^{2/3}$$

$$=0.0894$$

$$h_L=h_{LS}\left[1+1.2\left(\frac{u_V}{u_{Vf}}\right)^{13}\right]$$

$$=0.0894\left[1+1.2\left(\frac{0.56}{0.862}\right)^{13}\right]=0.0897$$

实际上 $u_V<0.7u_{Vf}$，∴$h_L=h_{LS}$

③ 压降 $\Delta p/H$

查表 1-40，知 $C_p=0.927$

$$Re_V=\frac{u_V d_p \rho_V}{(1-\varepsilon)\mu_V}f_s$$

$$d_p=\frac{6(1-0.906)}{151.1}\text{m}=3.733\times10^{-3}\text{m}$$

$$f_s=\left(1+\frac{4}{151.1\times1.2}\right)^{-1}=0.9784$$

$$Re_V=\frac{0.56\times3.733\times10^{-3}\times1.383}{(1-0.906)\times1.81\times10^{-5}}\times0.9784=1662.59$$

$$W=\left(\frac{h_L}{h_{LS}}\right)^{0.3}\exp\left(\frac{Re_L}{200}\right)=\exp\left(\frac{119.37}{200}\right)=1.82$$

$$\xi_L=C_pW\left(\frac{64}{Re_V}+\frac{1.8}{Re_V^{0.08}}\right)\left(\frac{\varepsilon-h_L}{\varepsilon}\right)^{1.5}$$

$$=0.927\times1.82\left(\frac{64}{1662.59}+\frac{1.8}{1662.59^{0.08}}\right)\left(\frac{0.906-0.0897}{0.906}\right)^{1.5}$$

$$=1.49$$

$$\Delta p/H=\xi_L\frac{a}{(\varepsilon-h_L)^3}\frac{\rho_V u_V^2}{2f_s}=1.49\times\frac{151.1}{(0.906-0.0897)^3}\times\frac{1.383\times0.56^2}{2\times0.9784}\text{mmH}_2\text{O}$$

$=91.77$mm 水柱

(2) SRP-Ⅱ模型与 S-B·F 模型

Texas 大学分离研究计划（Separations Reseach Program）经多年研究提出了规整填料的流体力学模型如下[81,82]：

干填料阻力 Δp_d，Pa

$$\Delta p_d=\left(\frac{\rho_V}{\rho_{air,1bar}}\right)^{0.4}\left[\frac{C_3\rho_V u_V^2}{S\varepsilon^2(\sin\theta)^2}+\frac{C_4\mu_L u_V}{S^2\varepsilon\sin\theta}\right] \tag{4-200}$$

湿填料阻力 Δp，Pa

$$\Delta p=\Delta p_d[1-(D_1+D_2S)h_L]^{-5} \tag{4-201}$$

持液量 h_L

$$h_L=\left(\frac{4F_t}{s}\right)^{2/3}\left\{\frac{3\mu_L u_L}{\rho_L g\varepsilon\sin\theta\left[\left(\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_L}\right)\left(1-\frac{\Delta p_{new}}{\Delta p_{flood}}\right)\right]}\right\}^{1/3} \tag{4-202}$$

液泛压降，Pa

$$\Delta p_{\text{flood}} \doteq 1500 + 6.5 \times 10^4 u_L \tag{4-203}$$

气液接触表面分率 F_t

$$F_t = \frac{a_e}{a} = \frac{(We_L Fr_L)^{0.15} A_1 S^{A2}}{Re_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (1 - 0.93\cos\gamma)(\sin\theta)^{0.3}} \tag{4-204}$$

式中　u_V，u_L——表观气、液流速，m/s；

s，θ——波纹填料边长（与倾角垂直）、波倾角；

ε——填料空隙率；

γ——填料与液体的接触角；

$\sigma < \sigma_{\text{ref}}$（N/m）时，$\cos\gamma = 0.9$

$\sigma > \sigma_{\text{ref}}$（N/m）时，$\cos\gamma = B_3 10^{B4\sigma}$

B_3、B_4 与材料有关的系数如下

材料	金属板	陶瓷	塑料（聚丙烯）
B_3	5.21	1.52	10.88
B_4	−16.83	−3.51	−30.92

$$Re_L = u_L s / \nu_L$$

$$Fr_L = u_L^2 / (sg)$$

$$We_L = u_L^2 \rho_L s / \sigma$$

A_1、A_2、C_3、C_4、D_1、D_2、σ_{ref}见本卷第 1 章 1.3 节表。

计算步骤：

① 用式(4-200) 计算 Δp_d 并令 $\Delta p_d = \Delta p_{\text{new}}$；

② 用式(4-202)、式(4-203) 计算 h_L，用式 (4-201) 计算 Δp；

③ 如 $\Delta p \neq \Delta p_{\text{new}}$，则令 $\Delta p_{\text{new}} = \Delta p$；

④ 用 Δp_{new}重新计算 h_L、Δp 直到 $\Delta p - \Delta p_{\text{new}} < \varepsilon$ 为止（ε 为允许误差）。

算例见本卷第 1 章 1.3 节。

S-B-F 模型[83]

Stichlmair、Bravo、Fair（后两人为 SRP 主要研究人员）根据流体通过颗粒固定床理论提出计算散堆填料和规则填料的流体力学模型。

干填料阻力 Δp_d，Pa

$$\Delta p_d = \frac{3}{4} f_o \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4.65}} \frac{Z}{d_p} \rho_V u_V^2 \tag{4-205}$$

$$d_p = 6(1-\varepsilon)/a$$

$$f_o = C_1 Re_V^{-1} + C_2 Re_V^{-0.5} + C_3 \tag{4-206}$$

载点以下的持液量 h_o

$$h_o = 0.555 Fr_L^{1/3} \tag{4-207}$$

$$Fr_L = u_L^2 \frac{a}{g\varepsilon^{4.65}} \tag{4-208}$$

条件：液体黏度 $\mu_L \leqslant 6\text{cP}$

载液区的持液量

$$h_L = h_o \left[1 + 20 \left(\frac{\Delta p}{Z \rho_L g} \right)^2 \right] \tag{4-209}$$

湿填料阻力 Δp，Pa

$$\Delta p=\Delta p_{\mathrm{d}}\frac{\left\{\left[1-\varepsilon\left(1-h_{\mathrm{o}}/\varepsilon\left(1+20\left(\frac{\Delta p}{Z\rho_{\mathrm{L}}g}\right)^{2}\right)\right)\right](1-\varepsilon)^{-1}\right\}^{(2+C)}}{\left\{1-h_{\mathrm{o}}/\varepsilon\left[1+20\left(\frac{\Delta p}{Z\rho_{\mathrm{L}}g}\right)^{2}\right]\right\}^{4.65}} \tag{4-210}$$

$$C=[-C_{1}Re_{\mathrm{V}}^{-1}-C_{2}/(2Re^{1/2})]f_{\mathrm{o}}^{-1} \tag{4-211}$$

液泛式由$\frac{\partial\Delta p_{\mathrm{d}}}{\partial\Delta p}=0$而得出隐函式

$$\left(\frac{\Delta p}{Z\rho_{\mathrm{L}}g}\right)_{\mathrm{f}}^{-2}-\frac{40(2+C)/3h_{\mathrm{o}}}{1-\varepsilon+h_{\mathrm{o}}\left\{1+20\left[\frac{\Delta p}{Z\rho_{\mathrm{L}}g}\right]_{\mathrm{f}}^{2}\right\}}-\frac{186h_{\mathrm{o}}}{\varepsilon-h_{\mathrm{o}}\left\{1+20\left[\frac{\Delta p}{Z\rho_{\mathrm{L}}g}\right]^{2}\right\}}=0 \tag{4-212}$$

式中　Z——填料高度，m。

$$Re_{\mathrm{V}}=u_{\mathrm{V}}d_{\mathrm{p}}/\nu_{\mathrm{V}}$$

式中　ν_{V}——气体运动黏度，m^2/s。

其它符号意义单位同前。

C_1、C_2、C_3 取决于填料的系数，见表 4-34。

表 4-34　一些填料的 C_1、C_2、C_3

填　料		规格尺寸	比表面积 $a/(m^2/m^3)$	空隙率 ε	C_1	C_2	C_3
规整填料	Montz	$B_1$300	300	0.97	2	3	0.9
		$B_1$200	200	0.98	2	4	1.0
		$B_1$100	100	0.99	3	7	1.0
	Gempack	2A	262	0.93	3	2.3	0.28
		3A	394	0.92	3	2.4	0.31
	Sulzer	Mellapak250Y 塑料	250	0.85	1	1	0.32
		Mellapak250 金属	250	0.96	5	3	0.45
		BX	450	0.86	15	2	0.35
散堆陶瓷填料	拉西环	10	472	0.655	48	8	2.0
		10	327	0.657	10	8	1.8
		15	314	0.676	48	10	2.3
		15	264	0.698	48	8	2.0
		30	137	0.775	48	8	2.0
		35	126	0.773	48	8	2.15
	鲍尔环	25	192	0.742	10	3	1.2
		25	219	0.74	1	4	1.0
		35	139	0.773	33	7	1.4
		35	165	0.76	1	6	1.1
	Berl 鞍	15	300	0.561	32	6	0.9
		35	133	0.75	33	14	1.0
	Intalox 鞍	20	300	0.672	30	6	1.4
		25	183	0.732	32	7	1.0
		35	135	0.76	30	6	1.2
散堆金属填料	拉西环	12	416	0.94	60	1	7.5
		15	317	0.924	40	1	6.0
	鲍尔环	25	215	0.94	0.65	1	3
		35	130	0.95	0.1	0.1	2.1
	Nutter 环	50	96.5	0.978	1	1	2.65
	阶梯短环	25	230	0.96	−2	−2	2

续表

填料		规格尺寸	比表面积 $a/(m^2/m^3)$	空隙率 ε	C_1	C_2	C_3
散堆塑料填料	鲍尔环	90	71	0.95	−5	−4	2.3
	Leva	1	190	0.92	1	1	2.0
		2	143	0.94	1	1	2.3

【例 4-2】 试按 S-B-F 模型计算 Mellapak250Y 金属填料在下列条件下的压降与泛点气速：气速 1.5m/s；液体喷淋密度 $20m^3/(m^2 \cdot h)$；气体密度 $2.0kg/m^3$；液体密度 $900kg/m^3$；气体运动黏度 $10^{-5}\ m^2/s$；液体运动黏度 $10^{-6}\ m^2/s$；Mellapak250Y 填料 $a=250m^2/m^3$，$\varepsilon=0.96$。

解 ① 干填料阻力

$$d_p=6(1-\varepsilon)/a=6(1-0.96)/250=9.6\times10^{-4}\,m$$

由表 4-34 查知该填料 $C_1=5, C_2=3, C_3=0.45$

$$Re_V=\frac{1.5\times9.6\times10^{-4}}{10^{-5}}=144$$

$$f_o=\frac{5}{144}+\frac{3}{144^{0.5}}+0.45=0.73$$

$$\Delta p_d=\frac{3}{4}\times0.73\times\frac{1-0.96}{0.96^{4.65}}\times\frac{1}{9.6\times10^{-4}}\times2\times1.5^2\,Pa/m=124.9Pa/m$$

$$u_L=20/3600=5.556\times10^{-3}$$

$$h_o=0.555\left[\frac{(5.556\times10^{-3})^2\times250}{9.81\times0.96^{4.65}}\right]^{1/3}=0.0546$$

$$C=-[5/144+3/(2\times\sqrt{144})]/0.73=-0.219$$

② 湿填料阻力

假设 $\Delta p=\Delta p_d=124.1$ 代入式(4-210)

$$\Delta p=\Delta p_d\times\frac{\left\{\left[1-0.96\left(1-\frac{0.0546}{0.96}\left(1+20\left(\frac{124.1}{9.8\times900}\right)^2\right)\right)\right](1-0.96)^{-1}\right\}^{(2-0.219)/3}}{\left\{1-\frac{0.0546}{0.96}\left[1+20\left(\frac{124.1}{9.8\times900}\right)^2\right]\right\}^{4.65}}Pa/m$$

$$=252.9Pa/m$$

令 $\Delta p=252.9$ 再代替上式中的 124.1 计算得 $\Delta p=257.04$，复将新的 Δp 代替旧值，如此迭代计算，当 $\Delta p=276.9$ 时，假设值≈计算值，即为所求结果。

③ 泛点气速 u_f 计算

迭代步骤：a. 假设 $u_{f1}=2.0m/s$；

b. 计算 $u_{f1}=2.0$ 时的 Δp_{d1}，方法同上，得 $\Delta p_{d1}=209.3$；

c. 计算在喷淋密度 $20m^3/(m^2 \cdot h)$ 及 $u_1=2m/s$ 时的湿填料阻力 $\Delta p_1=478.6$，Pa/m；

d. 以 Δp 代入式(4-212)，试算是否满足该式，否则重设 u_f…直到能满足式(4-212) 的 u_f 即为所求，得 $u_f=3.23m/s$。$\Delta p_f=1839.5Pa/m$。

④ 与有关资料[84]的实际数据比较，基本上是符合的。

(3) 传统模型——Eckert 通用关联式

以往填料塔设计中广泛应用 Eckert 通用关联图。随着电子计算机的应用，查图的方法显

然已不能适用电算要求，有人将 Eckert 图进行了模拟关联，以解析形式表达。

① 压降关联式[85]

$$\Delta p=980\ [a_{(1)}+a_{(2)}t^{0.5}+a_{(3)}V+a_{(4)}S+a_{(5)}t^{2}+a_{(6)}t^{-2}+a_{(7)}t^{1/3}+a_{(8)}t^{-1}+a_{(9)}t+a_{(10)}V^{1.5}+a_{(11)}S^{-2}+a_{(12)}V^{-1}]^{3} \tag{4-213}$$

式中　Δp——压降，Pa；

$$S=(L/G)(\rho_V/\rho_L)^{0.5}$$

$$t=\frac{u_V^2\phi\psi}{g}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)\mu_L^{0.2}$$

$$V=10St$$

L，G——液、气质量流率，kg/(h·m^2)；

ρ_V，ρ_L——气、液密度，kg/m^3；

$$\psi=\rho_{H_2O}/\rho_L$$

ψ——湿填料因子，1/m；

μ_L——液体黏度，mPa·s；

$a_{(1)}\sim a_{(12)}$见表 4-35。

② 乱堆填料泛点关联式[86]

$$t=[b_{(1)}+b_{(2)}S^{1/3}+b_{(3)}S^{1/2}+b_{(4)}S^{-1}+b_{(5)}S^{2}+b_{(6)}S^{-2}+b_{(7)}S^{3}+b_{(8)}S^{-0.5}+b_{(9)}S^{1.5}+b_{(10)}S]^{3}$$

弦栅填料泛点　　$t=d_{(1)}+d_{(2)}S^{1/3}+d_{(3)}S^{3}$　　(4-214)

各符号意义同前，系数 a、b、d 见表 4-35。

表 4-35　各关联式中的系数值

i	$a(i)$	$b(i)$	$d(i)$
1	0.113411E+01	0.159203E+01	0.708350E−01
2	0.169662E+02	−0.256617E+01	0.199999E+00
3	0.363039E+01	0.108806E+01	0.602872E+00
4	0.769858E−01	0.563796E−02	
5	0.293443E+01	0.629497E−01	
6	0.210605E−03	−0.323584E−05	
7	−0.107193E+02	−0.108118E−02	
8	−0.745238E−03	−0.102104E+00	
9	−0.601216E+01	−0.304666E+00	
10	−0.146405E+02	0.505016E+00	
11	−0.183589E−05		
12	0.124622E−04		

③ 新通用关联图的液泛速度计算式

文献［87］分析了 Eckert 关联图产生误差的原因，绘制了新通用关联图，用实测数据反求出多种填料的泛点填料因子 ϕ_F 值，见表 4-36。该新图泛点平均偏差小于 0.2%。文献［88］归纳了其泛点计算式

$$\ln(AG^2)=-3.71957579-0.955760002\ln(B/G)-0.103546965[\ln(B/G)]^2 \tag{4-215}$$

式中

$$A=\frac{\phi_F\psi}{g\rho_V\rho_L}\mu_L^{0.2}$$

$$B=L(\rho_V/\rho_L)^{0.5}$$

表 4-36　泛点填料因子 ϕ_F

类　　型	瓷　拉　西　环				瓷拉西短环			瓷　矩　鞍			
规格	50	38	25	16	50	25	16	50	38	25	16
ϕ_F	336	519.5	781	1469	290.5	808.3	1435	203.6	370.4	486.8	1074

类　　型	瓷矩鞍(法国)			塑　料　阶　梯　环			塑　料　鲍　尔　环			
规格	50	50	38	50	38	25	50	38	25	50
ϕ_F	173.1	188.7	375.7	135.6	142	250.4	127	196.4	307.4	133.6

类　　型	金　属　鲍　尔　环		钢　阶　梯　环		钢环矩鞍
规格	50	38	50	50	50
ϕ_F	146	197.7	110.7	114.8	106.3

式(4-215) 平均偏差±0.46%，但要通过试差计算，因而又导出了以下方程

$$G_f=B\exp\{-5.0423+[-9.6575\ln(AB^2)-10.4963]^{0.5}\} \tag{4-216}$$

$$L_f=\frac{G}{(\rho_V/\rho_L)^{0.5}}\exp\{-4.6151+[-9.6575\ln(AG^2)-14.6224]^{0.5}\} \tag{4-217}$$

G_f、L_f 为泛点时的质量流速，kg/(m^2·s)，其它意义同前。

④ Ward 的泛点公式[89]

$$V=B\exp\{-3.845186+4.044306[-0.498224\ln(AB^2)-1]^{0.5}\}$$

$$L=V/(\rho_V/\rho_L)^{0.5}\exp\{-4.303976+3.552134[-0.645854\ln(AV^2)-1]^{0.5}\} \tag{4-218}$$

式中　$A=\phi\psi\mu_L^{0.2}/(\rho_V\rho_L g_c)$；

$B=L(\rho_V/\rho_L)^{0.5}$；

V，L——气体质量流速，kg/(h·m^2)；

g_c——1.27×10^8 m/h^2。

文献［88］认为 Ward 式误差较大。

4.13.6　填料塔的传质性能

4.13.6.1　定义

填料塔传质性能的指标通常为：传质单元高（HTU 或 H_{OG}、H_{OL}）和当量高度（或称等板高度 $HETP$），二者是计算传质所需填料层高度 Z 的重要参数。

$$Z=H_{OL}N_{OL}=H_{OG}N_{OG} \tag{4-219}$$

或

$$Z=HETP\cdot N_T \tag{4-220}$$

其中，N_{OL}、N_{OG}、N_T 分别为分离所需的液、气相传质单元数和理论板数，其计算方法见本卷第 1 章或化工原理教材[27,29]。

H_{OG}、H_{OL}的定义式为

$$H_{OG}=\frac{G}{K_y a_e} \tag{4-221}$$

$$H_{OL}=\frac{L}{K_x a_e} \tag{4-222}$$

当相平衡关系为 $y=mx$ 时

$$K_G=\left(\frac{1}{k_y}+\frac{m}{k_x}\right)^{-1} \tag{4-223}$$

$$K_L=\left(\frac{1}{k_x}+\frac{1}{mk_y}\right)^{-1} \tag{4-224}$$

$$H_{OG}=H_G+\frac{1}{A}H_L \tag{4-225}$$

$$H_{OL}=H_L+AH_G \tag{4-226}$$

$$H_G=\frac{G}{k_g a_e} \tag{4-227}$$

$$H_L=\frac{L}{k_x a_e} \tag{4-228}$$

式中 H_{OG}，H_{OL}——气（汽）、液相总传质单元高，m；

G，L——气、液相摩尔流速，kmol/(m^2·s)；

K_y，K_x——气、液相总传质系数，kmol/(m^2·s)；

k_y，k_x——气、液膜传质系数，kmol/(m^2·s)；

$A=\frac{L}{mG}$——吸收因子；

a_e——气液有效传质表面积，m^2。

传质系数、传质单元高度与当量高度之间的关系如下。

对于二元精馏和低浓度气体吸收过程，若平衡线与操作线均为直线，则

当 $A=\frac{L}{mG}=1$ 时

$$H_{OG}=HETP=\frac{G}{K_y a_e}=\frac{L}{K_x a_e} \tag{4-229}$$

当 $A\neq1$ 时

$$H_{OG}=HETP\ \frac{\frac{1}{A}-1}{\ln(1/A)}$$

$$HETP=\frac{G}{K_y a_e}\frac{\ln(1/A)}{(1/A-1)}=\frac{L}{K_x a_e}\frac{\ln(1/A)}{\left(\frac{1}{A}-1\right)} \tag{4-230}$$

4.13.6.2 影响传质性能的因素

影响填料塔传质的因素很多，可分以下三方面。

(1) 几何或结构因素

① 填料的几何形状、尺寸、润湿性能、表面状况等，决定于填料的品种、规格。影响传质性能的主要是填料的比表面积 a，填料的形状也影响到两相的湍动、混合，液相的分散。填料的润湿性能，影响传质的有效表面积，一般，不上釉的陶瓷填料的润湿性较好，而塑料填料对水溶液的润湿性较差。为了改善填料的润湿性，通常在金属板片上压各种花纹或缝隙，也有用丝网或板网制成填料，对塑料填料则用化学法处理以提高润湿性。

② 填料塔的直径，填料层高度，填料塔的垂直度等。

填料塔直径至少要比散堆填料的直径大 8 倍，否则壁效应将降低传质效率。塔径与填料层的高度之比过大，则端效应影响增大，尤其是喷淋点较少而影响顶端填料的润湿。塔径与填料层高之比过小，则填料层中的沟流、壁流发展严重，也对传质不利，填料塔的垂直度不高时也使壁流严重，影响传质。

③ 填料的安装质量对传质也有一定影响，如散堆填料局部有空隙，规整填料不水平，各板片间有间隙，使气液分布不好。

④ 塔内件的设计、安装，如液体分布器的喷淋点数，分布均匀性，液体再分布器的结构，填料高径比，填料层的气体分布均匀性等。

(2) 两相的物化性质因素

物性因素主要是两相的密度、黏度、表面张力、扩散系数等。黏度大则流速慢、湍动弱，填料接触点间的液体混合差，使传质系数减小。

扩散系数 D 与传质膜系数 k 的关系大致如下

$$k_G \propto D_G^n \qquad n=\frac{1}{2}\sim\frac{1}{3}$$

$$k_L \propto D_L^{0.5}$$

表面张力大则液相趋于缩聚，使有效表面积减小。此外，体系中各组分表面张力的差异可产生界面湍动或使液膜变得更稳定或不稳定，表面张力梯度$\frac{d\sigma}{dx}$（其中 σ 为表面张力，x 为组分浓度）为正的体系促使液膜稳定，而负体系则促使液膜破裂[90]，这种现象称为 Marnangoni 效应。

液相化学反应的存在，使液膜传质膜系数加大（见本卷第 9 章化学增强因子）。此外，液相化学反应也使填料层有效表面增大。

(3) 操作条件因素

指操作温度、压力、两相流速、流量比（回流比）等。

压力对传质系数的影响较小[91]，但压力增加时，体系相对挥发度下降，压力的变化也影响气液体积流量，间接影响两相的流体力学状态。

温度对气膜传质系数的影响可以忽略，对液膜传质系数 k_L 的影响主要是通过液相黏度 μ 与扩散系数 D

$$k_L \propto T^{0.5}\mu^{0.5\sim0.8}$$

气、液速度对传质有显著的影响，气速高，湍动剧烈，气“膜”厚度下降，k_G 增加。液速高，对 k_L 的影响相同，同时液体喷淋密度的提高，使填料表面的润湿分数增加，提高了有效传质表面。一般

$$k_G \propto u_V^{0.7\sim0.8}$$

$$k_L \propto u_L^{2/3\sim0.8}$$

$$a_e \propto u_L^{0.3\sim0.4}$$ [92,93]

气、液速度也影响两相的流体力学状态，如高气速时液体的喷射夹带，高液速时的气泡夹带，这些都造成气、液的返混，严重影响传质效率。

4.13.6.3 填料塔传质关联式与数据

对填料塔的传质系数、传质单元高、当量高度进行了大量的研究工作，发表了许多计算模型及数据，由于影响传质性能的因素错综复杂，在应用这些计算公式和数据时，一定要研究其实验条件和应用范围与工业实际过程是否类似。

化学工程手册[91]及文献［71］中介绍了计算填料塔传质性能参数的孟山都（Monsanto）模型[94]，恩田（Onda）模型[95]及其改进型式。这些模型大都适用于早期开发的不开窗填料。本卷第 1 章中介绍了适用于现代的高空隙率开窗散堆填料和规则填料的 Billet 模型，SRP-Ⅱ模

型和修正的恩田模型。

由于这些模型仅在一定的条件下才能得到正确的结果。所以通过实验室或生产装置所测得的传质性能数据就有重要的参考价值了。

表 4-37、表 4-38 列出了一些这样的数据。

表 4-37　一些散装填料的传质性能[72,74]

分离体系	填料 种类	填料 材质	填料 D_g	塔 直径/m	塔 层高/m	气速/[kg/(m² · h)]	液速/[kg/(m² · h)]	操作压力/kPa	HTU/m	$HETP$/m
甲醇-水	鲍尔环	瓷	26	0.38	2.9	4730	2580	101.3		0.71
乙醇-水	拉西环	瓷	26	0.31	3.05	3830	3830	101.3		0.44
异丙基苯酚-水	槽鞍形	瓷	26	0.46	1.52/1.83	5410	1590	101.3		0.48
乙二醇-水	鲍尔环	瓷	38	1.07	1.83/3.05	4120	1510	30.7		0.92
糠醛-水	槽鞍形	瓷	38	0.51	1.83/3.66	6350	3560	101.3		0.61
甲酸-水	鲍尔环	瓷	50	0.92	5.49/5.19	9910	8000	101.3		0.76
丙酮-水	鲍尔环	瓷	26	0.38	2.9	16400	3200	101.3		0.43
丙酮-水	Intalox 鞍	瓷	25	0.36	3.96					0.46
异丙醇-水	鲍尔环	塑	38	0.53	4.88			101.3	0.84	
异丙醇-水	Intalox 鞍	瓷	25	0.46	3.35			101.3		0.48
二氯甲苯-苯-水汽	鲍尔环	瓷	25	0.61	5.18			101.3	1.07	
妥尔油-水汽	Intalox 鞍	瓷	50	3.66	10.46			101.3		0.76
甲基异丁基酮-水汽	Intalox 鞍	瓷	38	1.07	8.53			101.3		1.22
L.O. 分馏塔(顶)	鲍尔环	瓷	50	0.91	5.2			1.08		0.76
L.O. 分馏塔(底)	鲍尔环	瓷	50	1.22	5.2			1.08		0.85
脱乙烷塔(顶)	鲍尔环	瓷	38	0.46	6.1	22500	53700	2067		0.89
脱乙烷塔(底)	鲍尔环	瓷	50	0.76	5.49	22000	9280	2067		1.01
脱丙烷塔(顶)	鲍尔环	瓷	38	0.59	4.88	20500	27800	1864		0.98
脱丙烷塔(底)	鲍尔环	瓷	38	0.59	7.32	15100	27800	1864		0.73
脱丁烷塔(顶)	鲍尔环	瓷	38	0.5	3.66	15100	9280	618		0.73
脱丁烷塔(底)	鲍尔环	瓷	38	0.5	5.49	15100	9280	618		0.61
正戊烷-异戊烷	鲍尔环	瓷	25	0.46	2.74	9280	10300	101		0.46
轻/重石脑油	鲍尔环	瓷	25	0.38	3.05			13	0.54	0.62
轻/重石脑油	Intalox 鞍	瓷	25	0.38	3.05			13	0.61	0.76
n-C_8-甲苯	鲍尔环	瓷	26	0.38	3.05	5860	4680	101.3		0.47
n-C_8-甲苯	鲍尔环	瓷	26	0.38	3.05	6350	5410	13.3		0.41
异辛烷-甲苯	鲍尔环	瓷	25	0.38	3.05			13.3	0.45	0.43
气体装置的吸收塔	鲍尔环	瓷	25	1.22	7.0			6.2		0.88
甲基呋喃-甲基四氢呋喃	Intalox 鞍	瓷	38	0.61	14.63			101		0.53
苯甲酸-甲苯	Intalox 鞍	瓷	38	0.61	6.4			101		0.46
苯-氯苯	Intalox 鞍	瓷	38	0.38	2.9			101	0.52	1.8
酚/邻甲氧甲酚	鲍尔环	瓷	38	0.46	9.14			13		0.49
脂肪酸	鲍尔环	瓷	38	0.76	12.19			4.94		0.85
安息香酸-甲苯	槽鞍形	瓷	38	0.61	1.33/4.58	2980	6150	101		0.46
丁酮-甲苯	鲍尔环	瓷	25	0.38	2.9	5370	4490	101	0.33	0.40
乙苯-苯乙烯[87]	鲍尔环	金属	50	0.5	2.0	$F=2$	$L/V=1$	6.7		~0.52
乙苯-苯乙烯[87]	鲍尔环	金属	25	0.5	2.0	$F=2$	$L/V=1$	6.7		~0.38
甲醇-乙醇[87]	鲍尔环	金属	50	0.5	2.0	$F=2$	$L/V=1$	101		~0.5
甲醇-乙醇[87]			25	0.5	2.0	$F=2$	$L/V=1$	101		~0.32
异辛烷-甲苯	IMTP	金属	50	0.38	3.05	$C=0.05$ ~0.3		98.6		~0.66
	IMTP	金属	25	0.38	3.05	$C=0.05$ ~0.25		98.6		~0.42
	IMTP	金属	40	0.38	3.05	$C=0.05$ ~0.25		98.6		~0.53

表 4-38　一些规整填料的性能[72]

名　称	型　号	材　料	比表面积 /(m²/m³)	气相动能因子 $/\left(\frac{m}{s}\cdot\sqrt{kg/m^3}\right)$	每米填料理论板数	压降 /(Pa/m)	范　围
丝网波纹填料	700(CY) 500(BX) 450(BX)	金属网 金属网 塑料网	700 500 450	2.4～1.3 2.4～2.0 2.4～2.0	6～8 4～5 4～5	约 667 约 200 约 400	精密精馏，热敏物料的真空精馏等低温下吸收
板网波纹填料	653(1) 534(2)	金属板网 金属板网	643 534	2.0～1.4 2.3～2.0	6～7 0.2①	767～467 213～427	类似丝网波纹填料
孔板波纹填料	250Y 450Y 250Y	金属板 金属板 塑料板	250 450 约 250	3～2.2 1.5 1.7～2.2	2.5 3.5 0.27②	200～267 240 93～173	常压、真空及有污染介质的蒸馏 常压（加压）吸收、冷却塔
压延刺孔板波纹填料	4.5(534) 6.3(483) 10(298) 700Y 500X 250Y	金属刺孔板	534 483 298 700 500 256	1.6～2.0 1.65～2.0 1.1～2.65 1.6(最大) 2.1(最大) 2.6(最大)	5～6 3.7～4 3～5③ 5～7 3～4 2.5～3	493～773 160～253 936 200 300	精馏、吸收等
陶瓷波纹填料	470(SK) 400(TCP-1)	瓷	470 400	1～1.6 0.35～1.2	4～6 3～5	600～1000 93～880	高温及腐蚀介质的蒸馏与吸收

① 液相传质单元高。

② 每米填料气相传质单元数。

③ 传质单元高。

4.13.7　填料塔的设计

4.13.7.1　塔的工艺模拟

根据原料组成、分离要求、操作条件与设计的工艺要求，进行塔的工艺模拟计算（见上卷第 8 章、本卷第 1 章），确定最优条件下全塔的物料流量（流速）分布、温度分布及所需各种物性参数。

4.13.7.2　填料的选择

选用的填料应当满足生产工艺要求（如物料特性、生产规模、分离要求、操作条件等），又要使设备的投资及操作费用最低。

填料的选择应包括：材质、种类与构型、尺寸。

(1) 填料材质的选择

填料的材质有三大类：金属、塑料和陶瓷。

金属类有碳钢、碳钢渗铝、有色金属、不锈钢等。金属填料的壁较薄、空隙率大、通量大、阻力小，适于真空精馏及处理热敏性物料。陶瓷类有轻质瓷、重质瓷、耐酸瓷、耐碱瓷等，陶瓷填料耐腐蚀，价格便宜，可在高温、低温下应用，但它质脆、易碎，从而影响其性能。塑料类有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等，尤以玻璃纤维增强的聚丙烯塑料使用温度可达 120℃。塑料填料，质轻、不易破碎、耐腐蚀、通量大、压降低，广泛用于吸收、水洗等过程。但时间长了易老化，高温下易变形，另外由于塑料的憎水性，故对水相物料的效率较低。

选择材质时首先考虑其耐腐蚀性，其次是在操作温度下长期不变形，然后是其价格等。

(2) 填料种类与构型的选择

填料种类的选择，这里指选用规则填料还是散装填料。这一问题尚无明确的结论。据文献

[96] 的实验比较，当流动参数 $FP=\frac{L}{G}\sqrt{\rho_V/\rho_L}$（其中 L、G 为液、气相质量流率，kg/h；ρ_V、ρ_L 为气、液相密度 kg/m^3）≈0.02～0.1 时（真空精馏属此范围），规则填料的效率比散装填料高 50%，当 FP 从 0.02 增至 0.1 时，规则填料的生产能力从高出 30%～40%降至 0；当 FP 从 0.1 增至 0.3 时，规则填料的生产能力与散装填料相同，而效率从高出 50%降至高出 20%；FP=0.5，压力 2.76MPa 时，散装填料的效率与生产能力高于规则填料。

文献 [71] 认为，气膜控制的吸收和真空精馏应优先考虑规则填料。液膜控制的吸收、高压精馏、气液膜阻力共同控制的吸收，宜用持液量较大、液相湍动较大的散装填料。

填料的构型或品种的选定要考虑选择最优的综合技术经济指标，这些指标主要是表示生产能力（通量）的泛点气速 u_f 或负荷因子 $F_f(F_f=u_f\sqrt{\rho_V})$；表示传质效率的 HTU 或 $HETP$；压降 Δp 或比压降 $\Delta p/N_T$。以及填料的堆置密度（单位体积的质量），价格，强度，可清洗性，装卸方便，抗堵塞、抗结垢性能等。

文献 [97] 提出了以下综合指标（表 4-39）

$$S=F_f/HETP \tag{4-231}$$

$$W=\rho_b\cdot HETP/F_f \tag{4-232}$$

$$a_s=a\cdot HETP/F_f \tag{4-233}$$

式中 S——填料的分离能力；

F_f——泛点动能因子，m/s·$\sqrt{\text{kg/m}^3}$；

W——单位分离能力的填料重量，kg$^{0.5}$·s/m$^{1.5}$；

a_s——单位分离能力的填料表面积，ms/kJ$^{0.5}$。

表 4-39 一些现代填料的 S、W、a_s[75,97]

填 料 种 类	F 因子	每米填料理论板数 1/$HETP$	每理论板压降 /Pa	分离能力 S	填料堆密度 /(kg/m^3)	W	填料比表面积 /(m^2/m^3)	a_s
Dg25 鲍尔环	1.8	2.5	197	4.5	285	63	219	49
Dg38 鲍尔环	2.2	2.0	243	4.4	228	52	129	29
Dg50 鲍尔环	2.5	1.5	240	3.8	198	52	112	29
Dg25 阶梯短环	1.8	2.6	170	4.7	293	62	220	47
Dg38 阶梯短环	2.2	2.1	210	4.6	297	65	154	33
Dg95IMTP	1.8	2.6	185	4.7	223	50	185	39
Dg38IMTP	2.2	2.2	148	4.9	228	47	112	23
Dg50IMTP	2.6	1.6	156	4.2	146	35	75	18
Mellapak125Y	3.2	1.2	170	3.8	125	33	125	33
Mellapak250Y	2.6	2.5	110	6.5	200	31	250	38
Mellapak350Y	2.2	3.5	57	7.7	280	36	350	45
Mellapak500Y	1.8	4.0	75	7.2	300	42	500	69
ϕMellapak125X	3.5	0.9	156	3.2	125	39	125	39
Mellapak250X	3.2	2	90	6.4	200	31	250	39
Mellapak350X	2.7	2.6	50	7	280	40	350	50
Mellapak500X	2.4	3	60	7.2	300	42	500	60
AX 丝网波纹	3.2	2.5	40	8	125	16	250	31
BX 丝网波纹	2.5	4.8	50	12	250	21	500	42

续表

填　料　种　类	F 因子	每米填料理论板数 $1/HETP$	每理论板压降 /Pa	分离能力 S	填料堆密度 /(kg/m³)	W	填料比表面积 /(m²/m³)	a_s
CY 丝网波纹	1.8	9	67	16	350	22	700	44
MontzpakB1-300	2.4	3.5	110	8.4	242	29	300	36
MontzpakA1-400	2.2	5	50	11	240	22	400	36
GempakA2T	2.8	2.4	130	6.7	165	25	230	34
Raupak250YC	2.6	3	90	7.8	290	37	250	32

注：1. 表中 Dg 为公称直径，新的表示法为 DN，由于资料来源不同故书中两者均有，为同一含义。

2. 表中 Dg25、Dg38、Dg50 散装填料所用不锈钢板材厚度依次为 0.4mm、0.5mm、0.5mm，比表面积为 125m²/m³、230～350m²/m³、500m²/m³ 板波纹填料的不锈钢板材厚度依次为 0.25mm、0.2mm、0.15mm，丝网波纹填料的金属丝直径为 0.16mm。

文献［96］对 9 种填料的 10 种指标进行了综合评估，得出如表 4-40 所示的结论。

表 4-40　9 种填料的综合性能评估[71]

排序	填　　料	评估值	语言值	排序	填　　料	评估值	语言值
1	丝网波纹	0.86	很　好	6	金属鲍尔环	0.51	一般好
2	孔板波纹	0.61	相当好	7	瓷 Intalox	0.41	较好
3	金属 Intalox	0.59	相当好	8	瓷鞍形环	0.38	略好
4	金属环矩鞍	0.57	相当好	9	瓷拉西环	0.36	略好
5	金属阶梯环	0.53	一般好				

选择填料时不仅要考虑以上主要技术经济性能，而且要考虑适合处理物料的特性、生产规模（塔的大小），填料价格等因素合理选取。

（3）填料尺寸的选择

同一种填料尺寸（公称直径或峰高）小的比表面积大、效率高、通量小、压降大、单位分离能力的填料重量也大，因而费用也较高。由于通量小，塔径大，要求液体分布器的喷淋点多，因而分布器等内件的造价也提高了，所以一定生产条件下有一合适的尺寸（比表面积），见图 4-179。

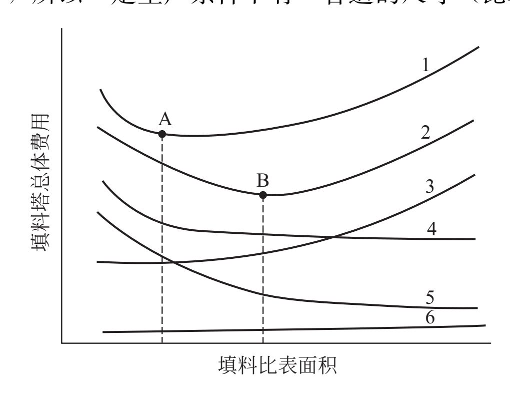


图 4-179　确定总体费用最优的填料种类的原理

1—高压塔总体费用；2—常压、减压塔总体费用；3—填料费用；4—高压塔塔体费用；
5—常压、减压塔塔体费用；6—分布器等其它塔内件费用；
A—高压塔填料选择最优点；B—常压、减压塔填料选择最优点

一般大规模工业生产中所用规整填料多用 250Y（$a=250\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$），亦有资料推荐以下关系：

塔径	散装填料尺寸 Dg
<0.3m	<25mm
0.3～0.9m	25～38mm
>0.9m	50(75)mm

塔径 D 与填料直径 d_p 的关系推荐如下：

拉西环　$D/d_p \geqslant 20 \sim 30$

矩　鞍　$D/d_p > 15$

鲍尔环　$D/d_p \geqslant 10 \sim 15$

阶梯环　$D/d_p > 8$

环矩鞍　$D/d_p > 8$

4.13.7.3　塔径的确定

一般精馏、吸收塔的塔径都由下式计算

$$D=\sqrt{\frac{V_s}{\pi/4D^2u}}$$

式中　V_s——气体流量，m^3/s，一般按塔内最高流量计算；

u——操作气速，m/s，一般取液泛气速的50%～85%，即 $u=(0.50 \sim 0.85)u_f$。

对于易起泡的物系，操作气速取低值约 $0.5u_f$，对不起泡的体系取（0.75～0.85）u_f。若有压降限制，还要根据压降计算来确定气速。

液泛气速 u_f 的计算，可参考本章4.13.5节中的流体力学模型计算，或根据填料专利商所提供的经验数据如最大 F 因子（$F_f=u_f\sqrt{\rho_V}$）或 C 因子$\left(C=u_f\sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}}\right)$计算，$D=\sqrt{\frac{4}{\pi}\cdot\frac{G}{C\sqrt{\rho_V(\rho_L-\rho_V)}}}$（其中 G 为气相质量流量，kg/s）。

计算出的塔径要按国家规定的筒体标准（GB/T 9019—2001）进行圆整，见表4-41。

表4-41　卷制压力容器的公称直径

DN/mm	300，350……（间隔50）……950，1000，1100（间隔100）……5900，6000

4.13.7.4　填料层高度的确定

通常采用传质单元法或理论板数法计算填料层总高度 Z

$$Z=HTU \cdot NTU=H_{OG}N_{OG}=N_{OL}H_{OL}$$

或

$$Z=N_t \cdot HETP$$

从理论上说，填料塔内的两相浓度沿塔高连续变化，属连续（微分接触）传质设备，故用传质单元法计算填料高度较为合理。但在工程上，有的领域内（精馏、烃类吸收等），习惯用理论级计算，提供了计算理论板数的计算机软件和 $HETP$ 数据。

由于计算中会有与实际情况不符的情况（如平衡数据、物性数据、传质系数或 H_{OG}、$HETP$ 等），因而计算出的填料层高度与生产实际的需要之间会有一定的出入。为了安全保证生产所需，也为了使生产发生波动时留有适当的调节余地，故实际采用的填料高度还必须加上一个安全系数

$$Z_{实际}=(1.3\sim1.5)Z_{计算}$$

4.13.7.5　压降计算

对真空精馏及常压吸收塔，必须进行较为严格的压降计算，当全塔压降大于容许值时，必须放大塔径或更换所选填料品种规格。

全塔压降包括填料层压降与塔内件阻力两部分，填料层压降是全塔压降的主要部分，其计算方法见本章第4.13.5节，或利用填料厂提供的实验数据。计算的压降值总会与实际生产有一定的差距，特别是填料层中产生污垢，瓷质填料的破碎，塑料填料的热变形等都会使填料层的压降大大增加，故计算值也应引入一定的安全系数。

4.13.7.6　填料塔内件的设计

填料塔内件设计是否完善，是保证填料达到预期性能的重要条件。例如，分布器设计不当将严重影响填料的传质效率，填料支承设计不当将使填料层提前液泛，影响其生产能力。

塔料塔内件设计一般包括：液体分布器、再分布器、填料支承、填料压板与床层限制器、气体入口分布器、除沫器等构件的设计，具体内容见本章4.17节。

4.13.8　填料塔的气液分布与放大问题

在填料塔发展初期，实验室小塔研究得出填料的传质效率很高，但应用到工业大塔中效率就大大降低，于是称这种现象为“放大效应”，由于放大效应使人们长期认为填料只适用于小塔。

多年的研究证明，放大效应的根本原因是填料塔内的非理想流动或不均匀流动，包括液体初始分布不均（分布器质量）、填料层中的液体分散、聚集、沟流、溪流（填料的自分布性能）、气流分布不均等。

（1）填料的自分布性能

液体自分布器中滴落于填料上，附着在填料表面并沿表面随机流动，也有部分液体自填料的边界滴落，填料的几何形状决定了液体流动时的轴向和径向速度，宏观的表征其径向速度的物理量称径向分散系数。实验表明，散装填料的径向分散系数D_r随填料尺寸增加而增大，通透性愈好（压降低）的填料，D_r愈小（即液体径向混合程度愈小）见图4-180。同时，由于其空隙率的不均匀，液体在沿填料下流的过程中易聚集而形成沟流、溪流。当分散、聚集达到平衡时，即形成一种稳定的流动分布，即该种填料的自然流分布，D_r愈大，到达自然流分布所需的填料高度愈小。

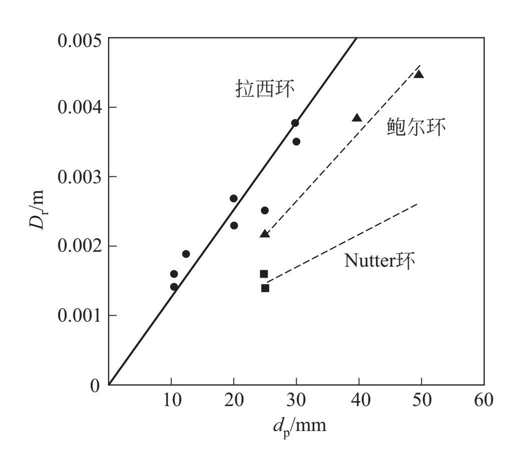


图4-180　液体分散系数与填料尺寸间关系[43,98~100]

规整填料由于其有规则的几何形状，使液体沿特定的通道流动，其径向分散系数远高于散装填料，而到达自然流分布后的流动均匀性也远高于散装填料。

填料层内液体分布的均匀性可用不均匀度M_f来表示：

$$M_f=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_i-\bar{q}}{\bar{q}}\right)^2 \tag{4-234}$$

式中　n——测量液量的方格数；

q_i——第i个方格中的液体流量，m^3/s；

$\overline{q}$——所有方格中的平均流量，m^3/s。

M_f 越低，说明分布越均匀，即分布质量越好。由文献［84］得出几种填料达自然流分布后的不均匀度 M_f^*，见表 4-42。

表 4-42　几种填料的液体 M_f^*（塔径 0.5m）[84]

填料	20mm 玻璃拉西环	陶瓷矩鞍环	ϕ50 鲍尔环	Mellapak250Y	BX 丝网波纹
M_f^*	0.65 H＝1.0m u_L＝15mm/s	0.72 H＝0.6m u_L＝15mm/s	0.45 H≐1.8m u_L＝15mm/s	0.25 H＝0.84m u_L＝10mm/s	0.14 H＝0.825m u_L＝10mm/s

（2）液体分布不均对传质效率的影响

液体在填料塔内的不均匀分布可分为两种：小规模不均匀与大规模不均匀分布。前者是由填料层内的沟流而造成，其影响范围较小，文献［101］指出其影响可以通过沟流的相互混合而减小，不致对传质效率引起严重影响。大规模不均分布的原因如下。① 分布器初始分布不良，如淋液点密度过小；分布孔不水平或大面积堵塞；塔壁区分布点少；盘式分布器升气管面积大（其中无淋液点）。② 填料层结构不均一，如散装填料堆装时松紧不一；塔壁附近的空隙率过大；壁流严重（塔径与填料直径之比≤8，填料层过高等）；大直径规整填料塔中各填料块之间的间隙过大阻止液体的径向流动等。③ 塔体的倾斜，如安装不垂直，强风作用下的摆动等。图 4-181为不同淋液点密度对传质效率（n_t/H，m^{-1}单位高度的理论级数）的影响，图 4-182 为大规模不均匀分布对 $HETP$ 的影响，图 4-183 为塔体倾斜和摆动的影响。图 4-184 给出液体初始分布质量对 n_t/H 的影响[71,102]，可见填料层理论级数越多，液体分布质量对传质效率的影响越大。

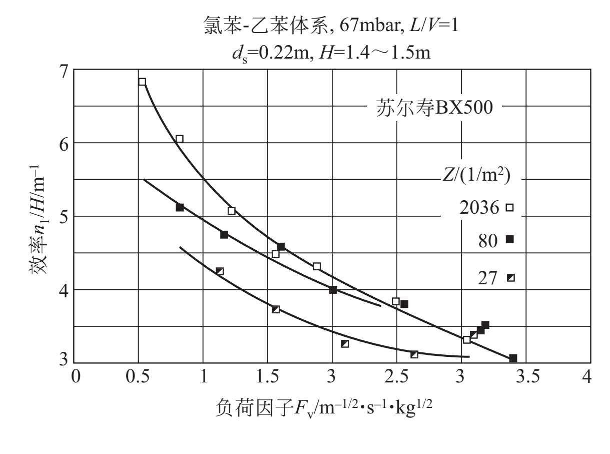


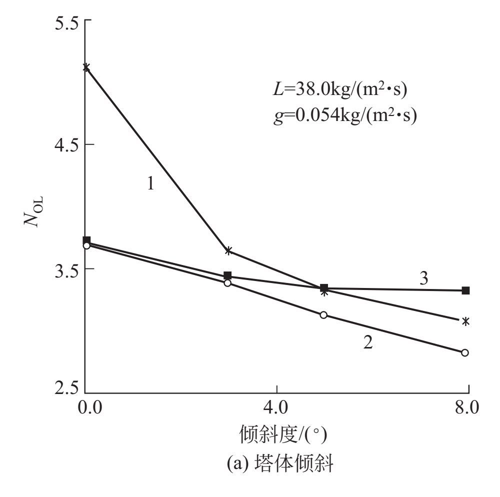
图 4-181　液体喷淋点数对传质效率的影响

图 4-182　大规模不均匀分布对 $HETP$ 的影响

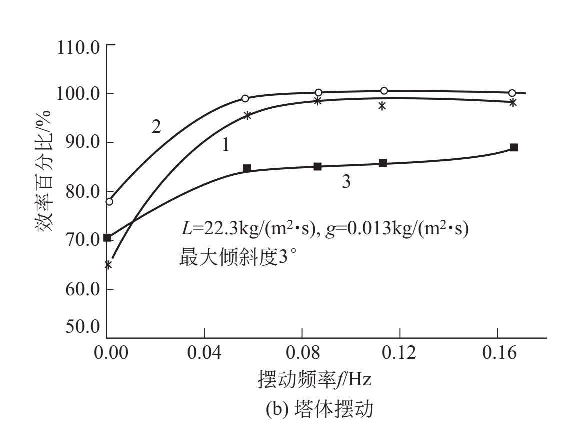
由此可见，不良初始分布必然导致传质效率急剧下降。文献［103］指出对 DN25 散装填料，由于分布不良其 $HETP$ 会增大 1～2 倍。而且，不良初始分布要经历很长流动距离（填料高）才能慢慢转化为自然流分布。这段填料的分布质量就相当低，而且由图 4-180 可见新型高效填料，由于径向分散系数低，转化为自然流分布就更为困难，所以更依赖于初始分布的质量。

（3）气体的均匀分布

气体在填料层中较易混合，其稳定的不均度比液体小一个数量级[105]，因此对填料层较



(a) 塔体倾斜



(b) 塔体摆动

图 4-183 塔体倾斜和摆动对填料效率的影响[104]

1—25mm 鲍尔环；2—改进矩鞍；3—Mellapak

塔高 2.45mm，塔径 0.4mm

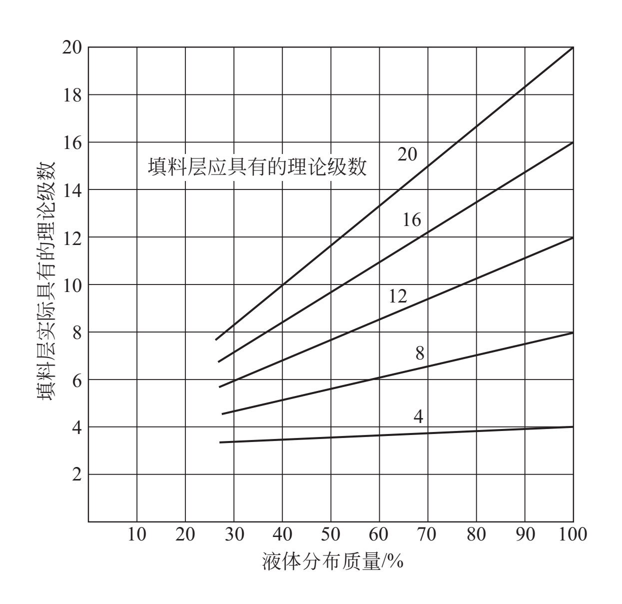


图 4-184 液体分布质量对填料塔性能的影响

高、尺寸较小的散装填料易于分布均匀。但随着大直径塔、浅填料层、高空隙率填料的应用，尤其当进口气体 F 因子很高（$>27\ \frac{m}{s}\cdot\sqrt{kg/m^3}$）时，也会产生严重的分布不均。有报道[106]在直径 4.5m 填料高 2m 的吸收塔中，由于侧向进气使整个填料层气体分布不均，使进气半侧塔的效率高出另半侧 30%。所以这种情况下需特殊设计。

4.14 散装填料的性能

4.14.1 散装填料的特点与应用场合

相对规整填料而言，散装填料有以下特点。

① 在高液气比或加压精馏（$FP\geqslant 0.5$）的情况下，散装填料的效率与生产能力（通量）

较高[96]。

② 由于散装填料的持液量较高，液滴分散聚集较好，对液膜控制的吸收过程较宜。目前工业中多数脱 CO_2 塔为散装填料。

③ 金属散装填料的厚度较规整填料厚，故较耐腐蚀（陶瓷及塑料波纹填料除外）。

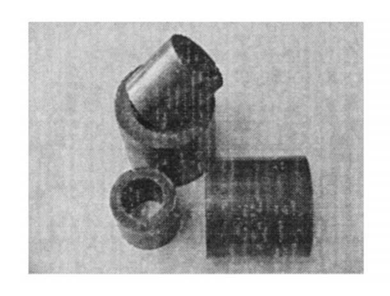
④ 散装填料易装卸。

⑤ 易清洗。

散装填料的品种十分繁多，不能一一列举，故本手册仅介绍其中一些高性能的、普遍应用的或有发展潜力的品种，其它可参阅有关资料[1,2,28,70,72]。

4.14.2 拉西环

拉西环（Raschig Ring）是最古老、历史最悠久的散装填料。因此对它的研究也较充分，积累了不少数据可供参考。对于其它尚缺乏数据的新型填料，主要针对新型陶瓷填料，可按拉西环数据计算，然后再找出选用填料与拉西环传质性能上的差距作相应的修正。图 4-185 为瓷拉西环及其衍生环，表 4-43 为国产瓷拉西环几何特性数据。



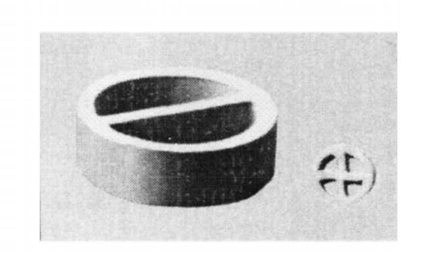


图 4-185 瓷拉西环外形

表 4-43 国产瓷拉西环几何特性数据

项目	外径/mm	高×厚/mm×mm	堆积个数/(个/m^3)	堆积密度/(kg/m^3)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	泛点填料因子 $\phi F/m^{-1}$
乱堆	16	16×2	192500	730	305	73	900
	25	25×2.5	49000	505	190	78	400
	40	40×4.5	127000	577	126	75	350
	50	50×4.5	6000	457	93	81	220
	80	80×9.5	1910	714	76	68	280
整砌	80	80×9.5	2580	964	102	57	
	100	100×13	1060	930	65	72	
	125	125×14	530	825	51	68	
	150	150×16	318	802	44	68	

4.14.3 鲍尔环

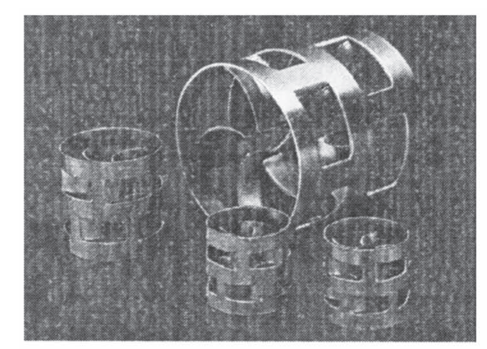
鲍尔环（Pall Ring）是在拉西环基础上开发的，在环壁上开有上下两层内弯舌片的窗孔，每层各 5 个窗孔，上下错开（如图 4-186 所示）。窗孔面积约为全部环壁面积的 35%。材质为塑料时，内筋为十字形，上下两层形成米字形，称为塑料鲍尔环（米）。内筋也可以是井字形，称为塑料鲍尔环（井），内筋也有做成三线交叉形的。

虽然同尺寸鲍尔环与拉西环几乎具有相同的比表面积和孔隙率，但由于它的环壁窗口打开，填料内部的气液分布得到改善，通量提高了 30%以上，压降明显降低，传质效率也大大提高。以后环形填料的发展多是在鲍尔环的基础上改进衍生而来，同尺寸填料性能上也没有太

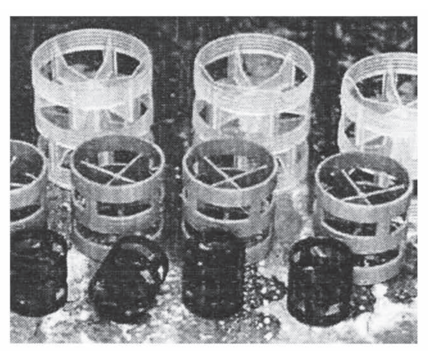
大的突破，20世纪50～70年代，鲍尔环在金属散装填料工业应用中占据绝对优势，至今仍占一定份额。悠久的工业应用历史，加之50年代起美国精馏研究协会（FRI）选定以各种尺寸金属鲍尔环，在几种标准体系内、不同操作条件下测试其性能，以此为基础研究散装填料性能，半个多世纪积累了大量鲍尔环性能试验数据，对其性能研究及模型开发也最为完善。迄今，各种新型散装填料的性能都是在与鲍尔环性能进行对比中说明其优劣。我国也已颁有不同材质鲍尔环的行业标准，如碳钢鲍尔环 HG/T 21556.1—95，不锈钢鲍尔环 HG/T 21556.2—95，聚丙烯鲍尔环 HG/T 21556.3—95，玻纤增强聚丙烯鲍尔环 HG/T 21556.4—95。我国石化行业内大部分企业都是 FRI 成员，可以共享其研究数据及计算模型。

（1）结构形状

鲍尔环的结构及详细尺寸见行业标准，外形见图 4-186。



金属鲍尔环



塑料鲍尔环

图 4-186 鲍尔环外形

（2）几何特性

金属鲍尔环及塑料鲍尔环的几何特性数据分别列于表 4-44、表 4-45。

表 4-44 金属鲍尔环填料的几何特性数据（干装乱堆）

公称尺寸 DN /mm	外径×高×厚 $D\times H\times\delta$ /mm×mm×mm	堆积个数 n /m^{-3}	堆积密度 ρ_p/(kg/m^3)	比表面积 a /(m^2/m^3)	空隙率 ε /(m^3/m^3)	(a/ε^3) /m^{-1}
76	76×76×1.2(1.2)	1830	384(308)	72(71)	0.951(0.961)	84(80)
50	50×50×1.0(0.8)	6500	393(314)	110(109)	0.950(0.96)	128(124)
38	38×38×0.8(0.6)	15180	424(318)	149(146)	0.946(0.959)	176(165)
25	25×25×0.6(0.5)	51940	471(393)	223(219)	0.940(0.95)	268(255)
16	16×16×0.4(0.3)	214000	527(396)	371(362)	0.933(0.949)	457(423)

注：括号内的数据为不锈钢，其它为碳钢。若用同样厚度的其它材质时，对铜、镍及蒙乃尔合金乘以1.14，对铝乘以0.34。

表 4-45 塑料鲍尔环填料几何特性数据（干装乱堆）

公称尺寸 DN /mm	外径×高×厚 $D\times H\times\delta$ /mm×mm×mm	堆积个数 n /m^{-3}	堆积密度③ ρ_p/(kg/m^3)	比表面积 a /(m^2/m^3)	空隙率 ε /(m^3/m^3)	(a/ε^3) /m^{-1}
76	76×76×2.5	1930	70.9	72.2	0.92	94
50(井)①	50×50×1.5	6500	74.8	112	0.901	154
50(米)②	50×50×1.5	6100	73.7	92.7	0.90	127
38	38×38×1.4	15800	98.0	155	0.89	220
25	25×25×1.3	42900	150	175	0.901	239
16	16×16×1.1	112000	141	183	0.911	249

①（井）指填料内筋形式为井字形。

②（米）指填料内筋形式为双层十字形，交叉45°。其它尺寸的塑料鲍尔环内筋也是这种形式。

③ 堆积密度系指采用纯聚丙烯塑料所制，若为玻璃纤维增强聚丙烯，则 DN50（井）之堆积密度为81.0kg/m^3。

（3）流体力学特性

① 液泛气速 u_F

a. 用 Bain-Hougen 公式计算

$$\lg\left[\frac{u_F^2}{g}\left(\frac{a}{\varepsilon^3}\right)\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)\mu_L^{0.2}\right]=A+B\left(\frac{L}{G}\right)^{1/4}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/3} \tag{4-235}$$

式中　u_F——泛点气速，m/s；

g——重力加速度，m/s^2；

a，ε——填料比表面积，m^2/m^3，空隙率，m^3/m^3；

ρ_G，ρ_L——气、液密度，kg/m^3；

μ_L——液体黏度，mPa·s；

L，G——液体、气体的质量流量，kg/h；

A，B——系数，其值如下：

塑料鲍尔环　$A=0.0942$　$B=-1.75$；

金属鲍尔环　$A=0.100$　　$B=-1.75$。

b. 用 Eckert 通用关联式(4-214) 和式(4-216) 或图计算，其泛点填料因子 ϕ_F 可用下式计算

$$\lg\phi_F=E+FU_L \tag{4-236}$$

式中　U_L——液体喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$；

E，F 之值见表 4-46。

c. 由 Billet 或 S-B-F 模型计算，见 4.13.5。

② 鲍尔环的压降 Δp

a. 用 Eckert 通用关联式计算，其压降填料因子 ϕ_p 用下式计算

$$\lg\phi_p=C+D\lg U_L \tag{4-237}$$

C、D 值见表 4-46。

表 4-46　鲍尔环填料流体力学常数值

材　质	DN/mm	C	D	E	F
金　属	50	1.870	0.0982	2.241	−0.00155
	38	2.065	−0.00433	2.176	−0.000703
	25				
	16	2.733	−1.425	−2.654	−0.000654
塑　料	ϕ76	1.619	0.1167	2.071	−0.00171
	50(米)	2.337	−0.0842	2.172	−0.00122
	50(井)	1.762	0.2010	2.177	−0.000815
	38	2.175	0.000	2.359	−0.000575
	25	2.520	−0.1727	2.442	−0.00166
	16	3.270	−0.897	2.734	−0.00205

b. 用 Billet 或 S-B-F 模型计算。

（4）传质性能

a. 用 Billet 或天津大学修正的恩田模型计算，见本卷第 9.3 节。

b. 经验数据。对于普通的蒸馏系统，黏度与表面张力等没有异常情况[107]，推荐鲍尔环

的 $HETP$ 值可取如表 4-47 所示数据。图 4-187～图 4-189 为实测 H_L 和 N_T/Z（$N_T/Z=1/HETP$）。图 4-190，图 4-191 为不同规格不同材质金属鲍尔环的持液量。

表 4-47　鲍尔环的 *HETP*

Dg/mm	50	38	25
$HETP$/mm	700～750	550～600	400～450

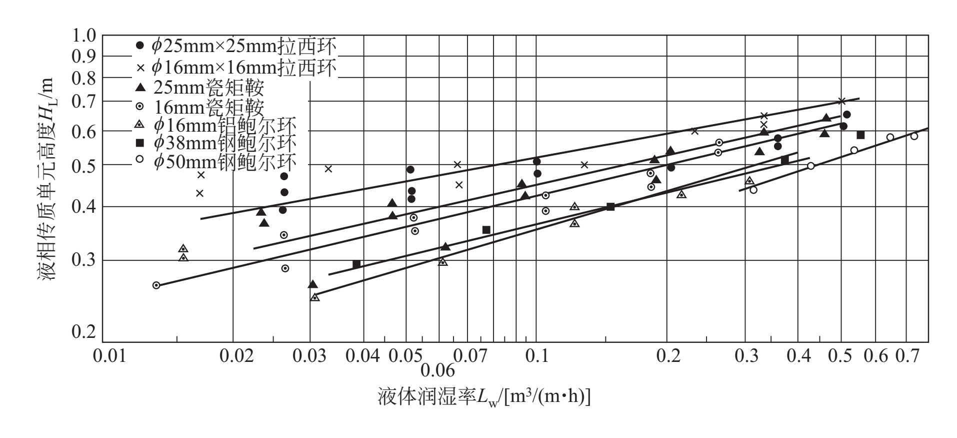


图 4-187　液体润湿率对液相传质单元高度的关系

图 4-188　钢制鲍尔环的传质特性

物系：甲醇-乙醇，p＝760mmHg，L/G＝1

图 4-189　钢制鲍尔环的传质特性

物系：乙苯-苯乙烯，p＝100mmHg 绝压，L/G＝1

4.14.4　改进型鲍尔环

金属哈埃派克（Hy-Pak pall ring）、HcKp、八四内弧环（VSP）都是在金属鲍尔环基础

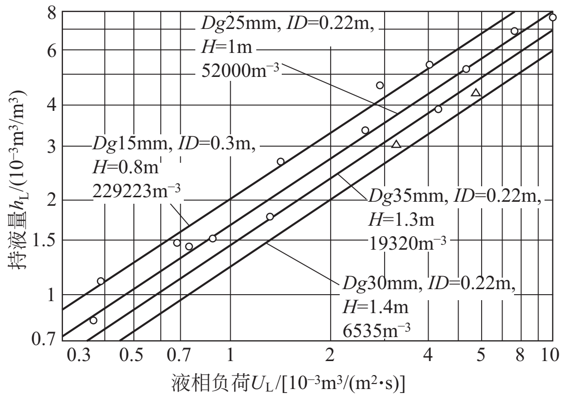


图 4-190　不同规格金属鲍尔环的持液量性能

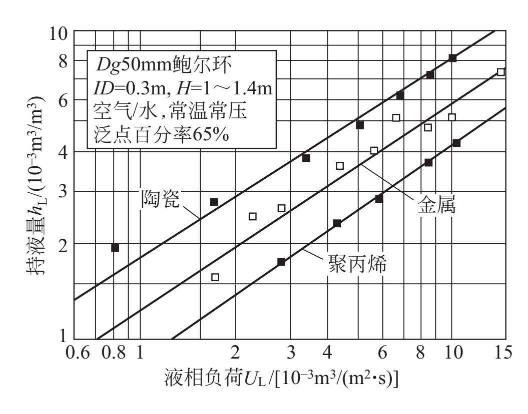


图 4-191　不同材质 Dg 50mm 鲍尔环的持液量性能

上改进而来，其开槽面积增加，叶片数量增加，刚性更强、所用金属板更薄。它们与鲍尔环相比主要优点是通量增加10％左右（或压降降低10％左右）。外观见图 4-192～图 4-194，与鲍尔环性能比较见图 4-195、图 4-196，几何特性参数见表 4-48、表 4-49，流体力学计算方法同鲍尔环。

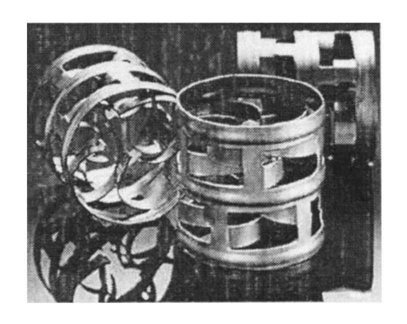


图 4-192　金属哈埃派克

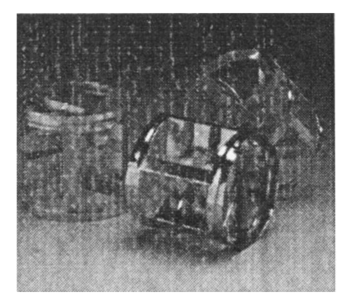


图 4-193　金属 HcKp

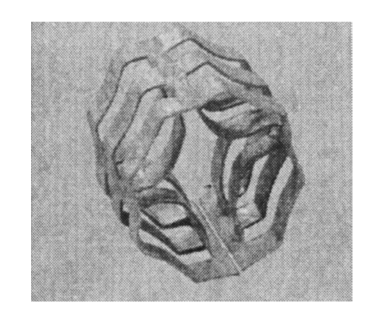


图 4-194　金属 VSP

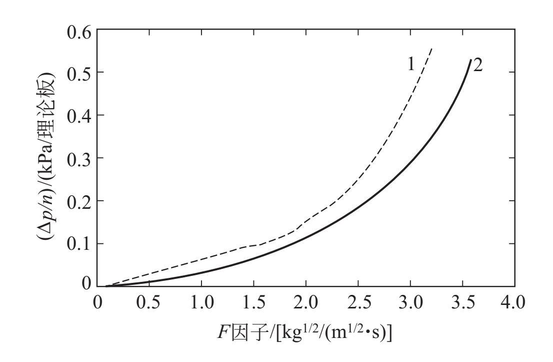


图 4-195　金属哈埃派克与金属鲍尔环压降的比较

1—Dg 50mm 金属鲍尔环；2—Dg 50mm 金属哈埃派克

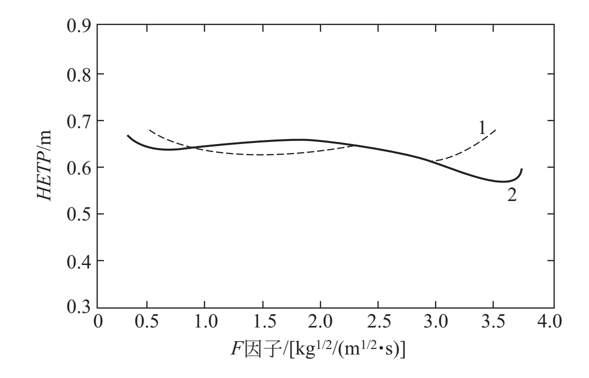


图 4-196　金属哈埃派克与金属鲍尔环效率的比较

1—金属鲍尔环；2—金属哈埃派克

表 4-48　金属哈埃派克填料的几何特性数据

实际尺寸/mm	堆积个数/(个/m³)	堆积密度/(kg/m³)	空隙率/％	填料因子/m⁻¹
30(＃1)	29900	312	96	141
45(＃1.5)	9390	280	96	85

续表

实际尺寸/mm	堆积个数/(个/m³)	堆积密度/(kg/m³)	空隙率/%	填料因子/m⁻¹
60(＃2)	3670	224	97	59
90(＃3)	1090	208	97	49

表 4-49　VSP 填料几何参数

名义尺寸/mm	比表面积/(m²/m³)	空隙率/%	堆积个数/(个/m³)
25	205	97.5	33500
40	130①	98	7800
50	108	98	—

① Sulzer 的数据为 110。

4.14.5　阶梯环与阶梯短环

阶梯环是 20 世纪 70 年代开发的填料，其性能优于鲍尔环，已在石油化工、环保等领域广泛应用。可由陶瓷、塑料、金属制造，我国也已颁有不同材质阶梯环行业标准：碳钢阶梯环填料 HG/T 21557.1—95、不锈钢阶梯环填料 HG/T 21557.2—95。

（1）阶梯环结构尺寸

不同材质阶梯环结构及详细尺寸见行业标准，外观见图 4-197～图 4-199。

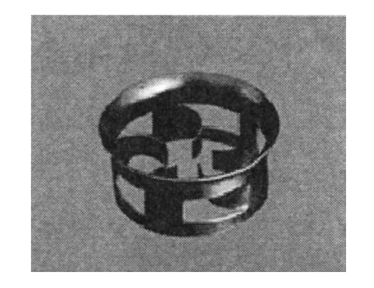


图 4-197　金属阶梯环



图 4-198　改进型金属阶梯环

图 4-199　塑料阶梯环

（2）阶梯环填料的几何特性参数

见表 4-50。

表 4-50　阶梯环填料几何特性数据（乱堆）

材质	规　格	外径×高×厚/mm	堆积个数/m⁻³	堆积密度/(kg/m³)	比表面积/(m²/m³)	空隙率/(m³/m³)	干填料因子/m⁻¹
塑料（干装）	*Dg*16(米)	16×8.9×1.1	299136	135.6	370	0.85	602.6
	*Dg*25(米)	25×12.5×1.4	81500	97.8	228	0.90	312.8
	*Dg*38(米)	38×19×1	27200	57.5	132.5	0.91	175.8
	*Dg*50(井)	50×25×1	12570	65.4	126.7	0.928	158.5
	*Dg*50(井)	50×30×1.5	9980	76.8	121.8	0.915	159
	*Dg*50(米)	50×25×1.5	10204	58.6	110.7	0.936	135
	*Dg*50(米)	50×25×1.5	10740	54.8	114.2	0.927	143.1
	*Dg*76(米)	76×37×3	3420	68.4	90	0.929	112.3
金属（干装）	*Dg*25	25×12.5×0.6	97160	439	220	0.93	273.5
	*Dg*38	38×19×0.8	31890	475.5	154.3	0.94	185.8
	*Dg*50	50×28×1	11600	400	109.2	0.95	127.4
陶瓷（湿装）	*Dg*50(井)	50×30×5	9300	483	105.6	0.774	278
	*Dg*50(米)	50×30×5	9091	516	108.6	0.787	223
	*Dg*76(米)	76×45×7	2517	426	63.4	0.795	126

(3) 阶梯环的流体力学与传质性能

① 按 Bain-Hougen 式(4-235) 与 Eckert 关联图 [或式(4-214)、式(4-216)] 计算其液泛气速及压降，填料因子中的常数见表 4-51。

表 4-51　阶梯环流体力学、传质性能常数表

名称	规　格	外径×高×厚/mm	填料因子关联式常数				贝恩-霍根式常数	传质单元高度关联式常数	
			压降填料因子常数		泛点填料因子常数				
			B	m	B_F	m_F	A	C	n
聚丙烯阶梯环	Dg16(米)	16×8.9×1.1	2.984	−0.2519	2.955	0.0031			
	Dg25(米)	25×12.5×1.4	2.360	0.000	2.381	0.000647			
	Dg38(米)	38×19×1	2.000	−0.0852	2.248	−0.000266			
	Dg50(井)	50×25×1					0.204		
	Dg50(井)	50×30×1.5	1.478	0.284	2.121	−0.000511		0.145	0.34
	Dg50(米)	50×25×1.5							
	Dg50(米)	50×25×1.5	1.877	0.0972	2.157	−0.000615			
	Dg76(米)	76×37×3	1.478	0.284	2.121	−0.000511			
金属阶梯环	Dg25	25×12.5×0.6	2.444	0.006487	2.43	0.000084			
	Dg38	38×19×0.8	1.985	0.0764	2.22	−0.00051	0.106		
	Dg50	50×28×1	1.760	0.1190	2.10	−0.0015			
陶瓷阶梯环	Dg50(米)	50×30×5	1.738	0.1900	2.263	−0.0008711			
	Dg50(米)	50×30×5	1.809	0.1288	2.291	−0.0006240	0.2943		
	Dg76(米)	76×45×7			2.008	−0.0002554			

② 按 Billet、S-B-F 修正的恩田模型，计算阶梯环的泛点气速、压降、传质系数及 HTU 等，见本章 4.13 节与第 1 章 1.3 节。

③ 按下式计算 25℃的液相总传质单元高 H_{oL}。

$$H_{oL,25℃}=CL^{n} \tag{4-238}$$

式中　L——液体喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$；C、n 见表 4-51。

(4) 阶梯环的优点

阶梯环的径高比为 2（鲍尔环为 1），使其内表面进一步暴露，而且因其重心较低，堆置中其环径方向水平放置的机会较多，对气流的阻力低于鲍尔环，故阶梯环的性能较鲍尔环、鞍形填料的性能有以下优点。

① 通量大、压降小。据研究[108]，在相同喷淋密度下，阶梯环的泛点气速较鲍尔环高 10%左右，在相同气速下，压降低 10%左右。

② 效率稍高。

③ 操作弹性大。由于阶梯环改善了填料层内的气液分散、混合性能，使操作弹性增大，其液气比（L/G）可在 50～0.05 的范围内操作[109]。

④ 最小润湿速率较低。由于液体分布性能较好，故最小喷淋密度值可降低，文献 [72] 推荐值见表 4-52，可作参考。

⑤ 抗污堵性能较好。阶梯环填料堆置时较鲍尔环等排列规则，死角较少，所以有较好的抗污堵性能，已成功运用于合成氨厂脱硫塔等处。

(5) 阶梯短环

阶梯短环（图 4-200）是阶梯环的进一步发展，径高比从 2 增至 3 以上，尺寸见表 4-53。

表 4-52 阶梯环数据

材质	规格	比表面积/(m²/m³)	空隙率/%	堆积密度/(kg/m³)	最小喷淋密度①/[kg/(m²·h)]	
					精馏	吸收
金属	No. 0	427	92	640	2060	3720
	No. 1	230	95	433	1810	3520
	No. 2	164	95	400	1520	2940
	No. 3	105	96	353	1120	2350
	No. 4	79	96	336	980	2150
塑料	No. 1	197	92	64	4870	4890
	No. 2	118	93	56	3910	3910
	No. 3	79	95	43	2930	2930
瓷质	No. 2	98	73	769	440	1760
	No. 3	79	78	640	390	1560
	No. 5	59	81	561	340	1420
	No. 5A	66	75	721	—	—

① 此数据采用英国传质公司设计的液体分布器测得，液体为水。对碳钢经脱脂处理，对不锈钢经预处理，对塑料经 7 天操作。按效率降低小于 10%的基础上估计的最小喷淋密度。

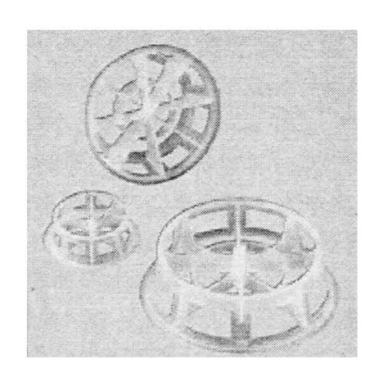
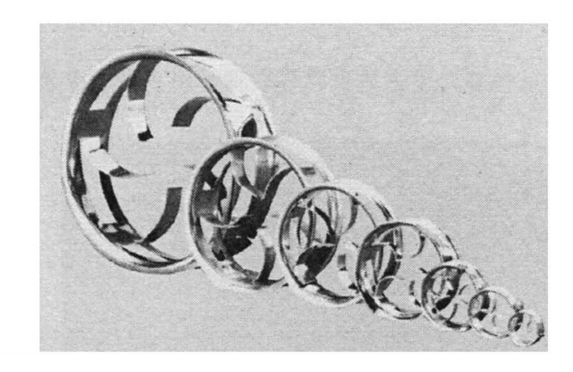



图 4-200 阶梯短环

表 4-53 三种填料的性能比较[72]（干装乱堆）

名称	径高比 D/H	外径×高×厚 $D\times H\times\delta$/mm	堆积个数 n/(个/m³)	堆积密度/(kg/m³)	比表面积 a/(m²/m³)	空隙率 ε	$(a/\varepsilon^3)/\mathrm{m}^{-1}$	填料因子 ϕ/m^{-1}
塑料阶梯短环	3.33	50×15×1.2	20400	54	138	0.939	156	70
塑料阶梯环	2	50×25×1.5	10740	54.8	114.2	0.927	133	99
塑料鲍尔环	1	50×50×1.5	6500	74.8	111.8	0.901	153	123

由于径高比增至 3 以上，填料特性参数发生急剧变化，与阶梯环相比，堆积密度相等而比表面积扩大了 20%，空隙率也略有提高。填料的重心更低，堆置中的规则度进一步提高，内表面利用更为充分，因而流体力学与传质性能有进一步的提高。

Dg50 阶梯短环与阶梯环、鲍尔环的压降对比见图 4-201、图 4-202，泛点比较见表 4-54。实验条件下，在空塔气速 1.5m/s 时，阶梯短环的干压降较阶梯环和鲍尔环分别下降 29%和 39%，在空塔气速 2.0m/s 时，阶梯短环的湿压降较其它两种填料分别低 36%和 39%。

4.14.6 扁环与梅花扁环填料

扁环填料是清华大学开发并获得国家专利和国际金奖的既可用于液液萃取也可用于气液传质的新型填料，简称 QH-1 或 SMR（super mini ring）。其形状如图 4-203 所示。其结构特点有两点[111]。

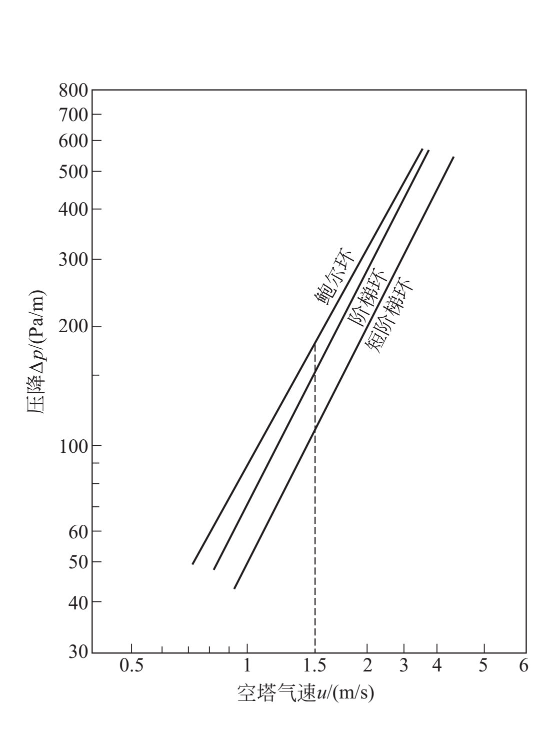


图 4-201　三种填料干压降比较

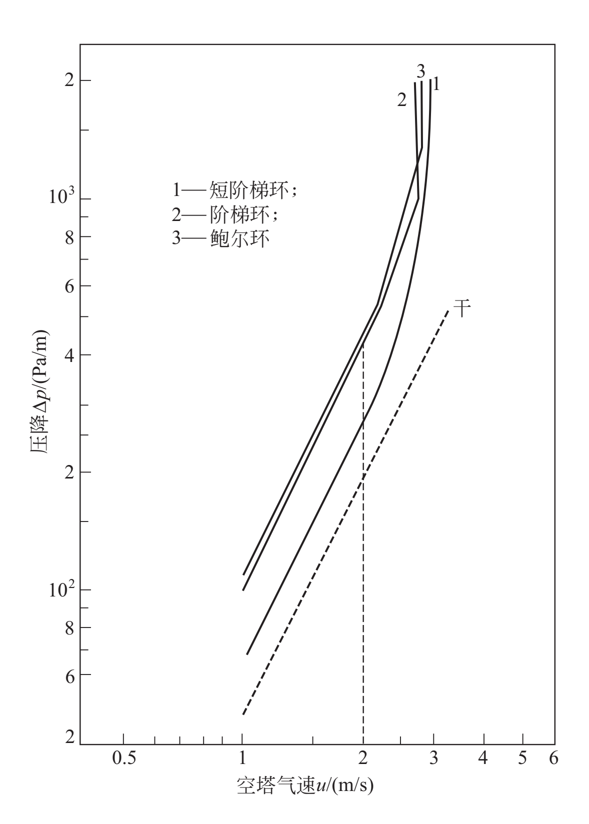


图 4-202　三种填料淋降压降比较

表 4-54　泛点比较

填料类型	泛点特性	喷淋密度/[$m^3/(m^2 \cdot h)$]					平均值	计算值①
		20	30	40	60	73		
短阶梯环	u_f/(m/s)	3.5	2.86	2.5	1.95	1.83	2.53	
	Δp_f/(Pa/m)		780	700	720	700	725	800
阶梯环	u_f/(m/s)	3.1	2.83	2.65	2.25	2.02	2.57	
	Δp_f/(Pa/m)	930	970	1130	1130	970	1026	1020
鲍尔环	u_f/(m/s)	3.08	2.86	2.63	2.21	2.01	2.56	
	Δp_f/(Pa/m)	1170	1170	1280	1310	1280	1242	1186

① 按 Kister-Gill 关联式计算[110]。

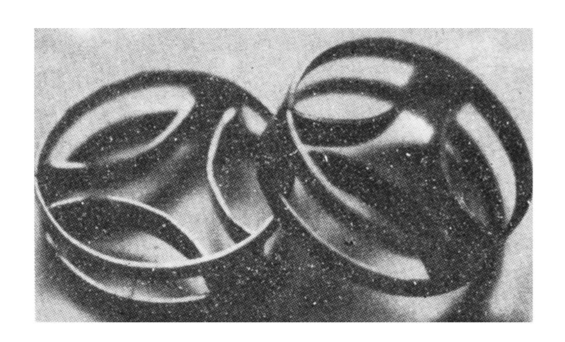


图 4-203　QH-1 扁环

① 径高比大于 3，填料趋于水平位置的机会增多，填料表面对气流的阻挡作用小，相邻填料的屏蔽作用小，填料表面形成液膜的机会增多。

② 将填料环壁的开孔窗叶由传统的断开内弯舌片状改为内弯拱形筋片，且取消了端面的翻边，由此提高了填料环的刚度，使内部通道结构更为合理，取消翻边有助于防止结焦和降低阻力。

表 4-55 示出 QH-1 扁环填料的几何特性参数。

*Dg*38 金属 QH-1 扁环用于气液流动体系，其泛点气速可用 Bain-Hougen 公式（4-235）计算，式中常数 $A=0.0749$，$B=-1.446$[112]。

气体通过填料的压降 Δp（Pa/m），可由 Leva 式计算。

$$\Delta p=9.8\alpha 10^{\beta U_L}F^{\gamma} \tag{4-239}$$

式中 U_L——液体喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$；

F——气体动能因子，$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$；

α，β，γ——系数见表 4-56。

表 4-55 QH-1 扁环填料的几何特性参数

公称尺寸 DN/mm	外径×高×厚 $D\times H\times\delta$/mm	堆积个数 n/(个/m^3)	比表面积 a/(m^2/m^3)	空隙率 ε/%	堆积密度 /(kg/m^3)
50	50×17×0.8	21500	115	96.5	275
38	38×12.7×0.7	48000	150	95.0	390
25	25×9×0.5	160000	228	93.6	506
16	16×5.5×0.5	630000	348	92.3	604

表 4-56 *DN*38 金属 QH-1 填料压降系数

载点前①	α	β	γ	载点后	α	β	γ
	4.16	4.38×10^{-3}	$1.968+8.14\times10^{-3}U_L$		0.034	2.4×10^{-2}	5.4

① 载点亦可用 Bain-Hougen 公式计算，系数 $A=0.0859$ $B=-1.65$。

现 QH-1 扁环已用于化肥厂的脱碳塔、解吸塔，炼油厂的减压塔、脱碳系统，用 QH-1 代替鲍尔环后，生产负荷提高 25%，压降低于鲍尔环。

梅花扁环（QH-2）是 QH-1 的发展[113]，见图 4-204。其改进是：将圆形环改为花瓣形，可增加堆积个数和比表面积；弧形筋片由 3 个增到 5 个；每个筋片的一端，伸出一条指向环中央并均匀分割环内空间的舌片；径高比进一步增至 3～5。

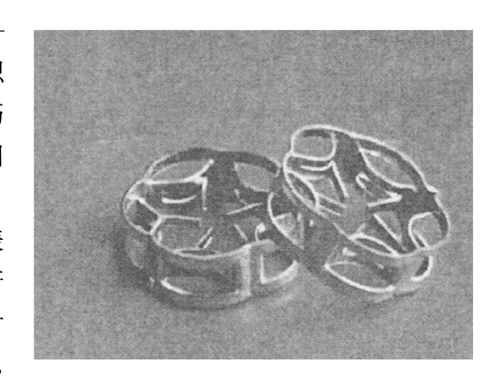


图 4-204 QH-2 梅花扁环

实验证明了其预期效果：梅花形填料增加了比表面积，内弯弧形筋片及舌片可促进分散相的表面更新和抑制两相非理想流动；极高的径高比可促使堆装时的有序排列；挠性结构可以使用较薄的板材来加工，进一步降低填料层的重量和填料成本。

图 4-205 是三种填料在低界面张力系统中液液萃取的轴向扩散系数比较。图 4-206 是三种填料在低界面张力系统中液液萃取的传质单元高度比较。图 4-207 是三种填料在中界面张力系统中液液萃取的传质单元高度比较。图 4-208 是 QH-1 与 Mellapak250Y 气液传质性能的比较。

经测定：梅花扁环的比表面积较 QH-1 增加 10%，空隙率增加 0.7%，填料堆积密度下降了 17%。在 ϕ100mm 塔中进行萃取实验得出 ϕ25mm 梅花扁环的传质效率比 QH-1 平均提高了 21%。扁环及梅花扁环在液液萃取系统中的传质性能是优异的。

4.14.7 环鞍形填料

据研究，开孔环形填料生产能力大，泛点气速高，但液体的分布性能还不够理想，而鞍形

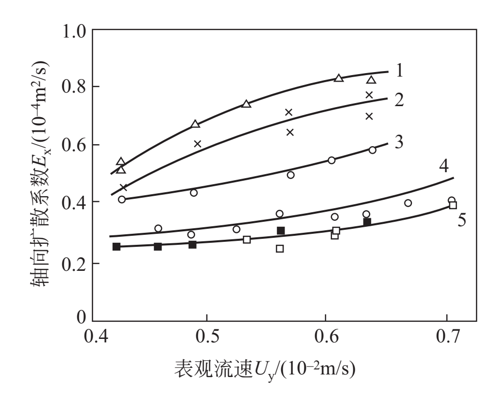


图 4-205　三种填料轴向扩散系数的比较

1—*Dg* 25mm Pall Ring；2—*Dg* 16mm Pall Ring；
3—*Dg* 25mm IMTP；4—*Dg* 25mm QH-1；
5—*Dg* 16mm QH-1

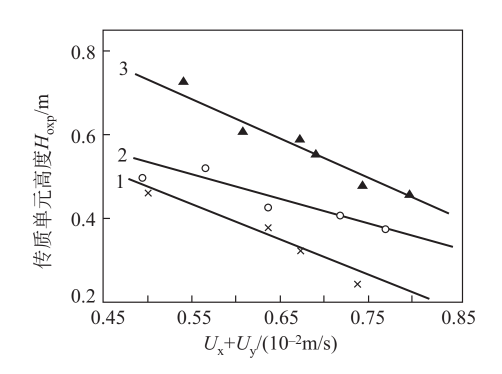


图 4-206　低界面张力系统中传质单元高度的比较

1—QH-1；2—Pall Ring；3—IMTP

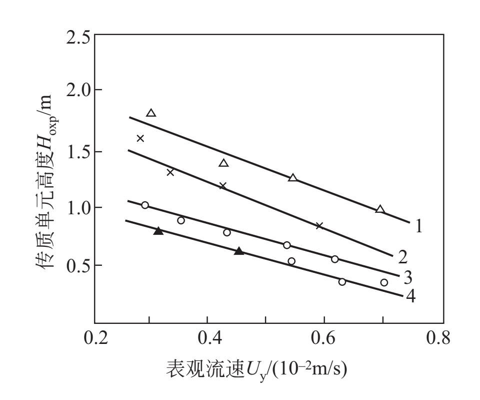


图 4-207　中界面张力系统中传质单元高度的比较

1—*Dg* 16mm Pall Ring；2—Mellapak；
3—*Dg* 25mm QH-1；4—*Dg* 16mm QH-1

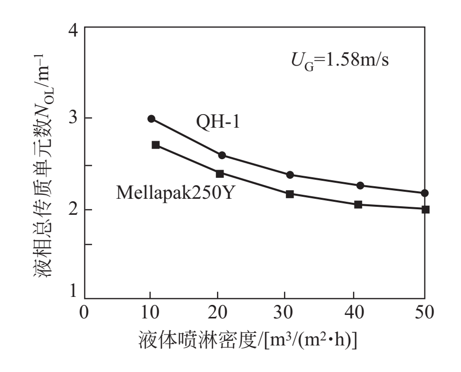


图 4-208　两种填料气液传质性能的比较

填料的分布性能优于环形填料，但处理能力不及环形填料。20 世纪 70 年代末，Norton 公司综合了这两类填料的优点，开发了一种金属环鞍填料，其一侧为带窗孔、内伸舌片的环，同类填料还有：国产金属环矩鞍、Nutter 公司的 Nutter Ring（纳特环）和华东理工大学研制开发的共轭环填料。对侧为开窗的、带翻边的鞍，见图 4-217，定名为 Intalox Metal Tower Packing（IMTP），这类填料各个方向的开孔率都很大，有利于气相的流动并降低其阻力，其舌片、鞍的两端提供了较多的淋液点，有利于液体的分散聚合，其鞍环形结构与翻边增加了填料的刚度，IMTP 有通量大、压降低、传质效率高及重量较轻等优点，已成为当前应用最广泛的散装填料。

环矩鞍、阶梯环、鲍尔环填料的泛点气速对比[114]示于图 4-209，压降填料因子的对比[114]示于图 4-210，环矩鞍与阶梯环的氨吸收总传质单元高度 H_{OG}的对比[115]见图 4-211。

金属环矩鞍与板式塔相比，也有通量大、压降小、效率高的优点，图 4-212 为 40# IMTP 与筛板塔的最大气相负荷因子 C_s $\left[C_s=u\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{0.5}\right]$的比较[116]，可见前者比板间距 457mm 的筛板塔生产能力高 30%～100%。图 4-213 示出 IMTP 与板式塔相对效率的比较[116]，可见 40# IMTP 的 *HETP* 较板间距 457mm、板效率 70%的板式塔低 15%。

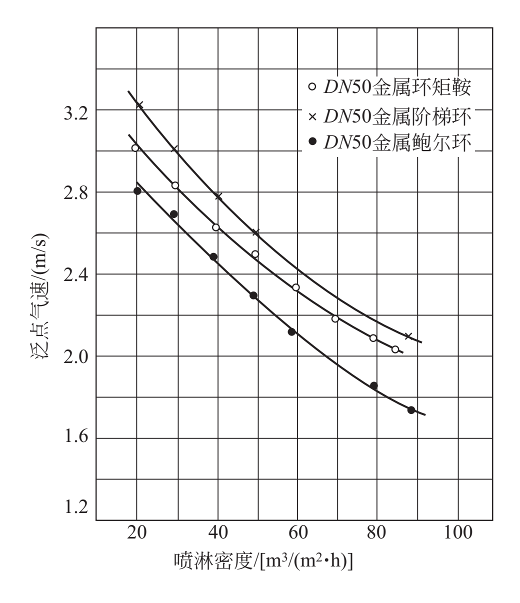


图 4-209（a） *DN*50 金属填料的泛点气速比较

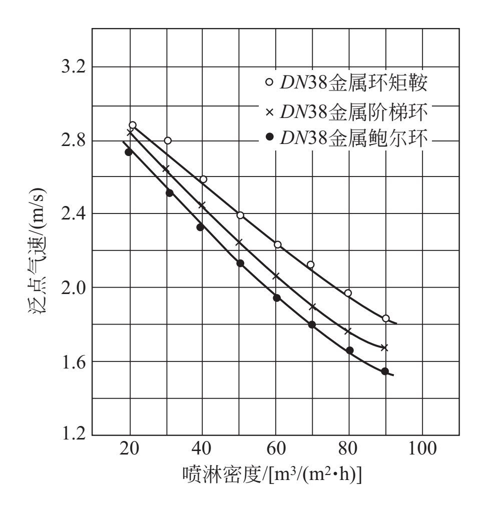


图 4-209（b） *DN*38 金属填料的泛点气速比较

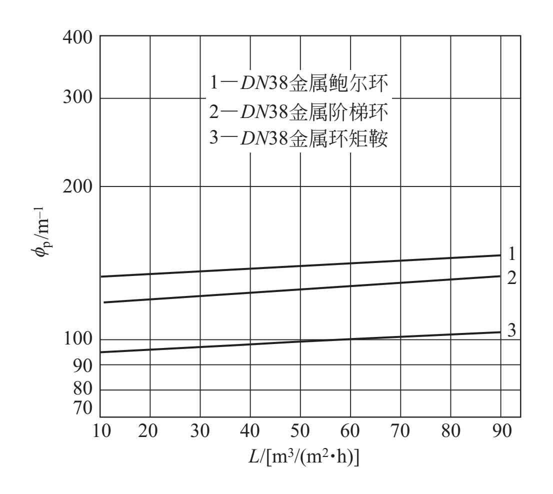


图 4-210（a） *DN*38 金属填料的压降填料因子比较

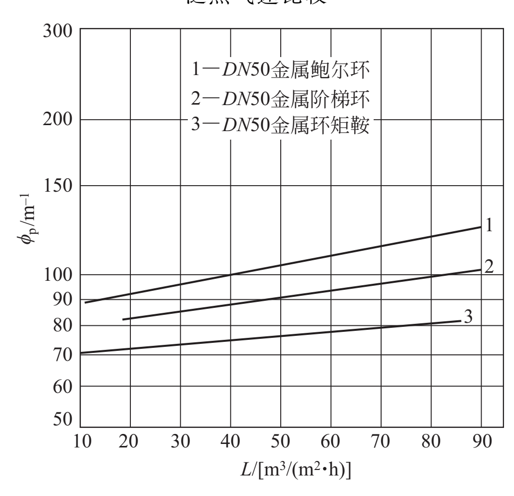


图 4-210（b） *DN*50 金属填料的压降填料因子比较

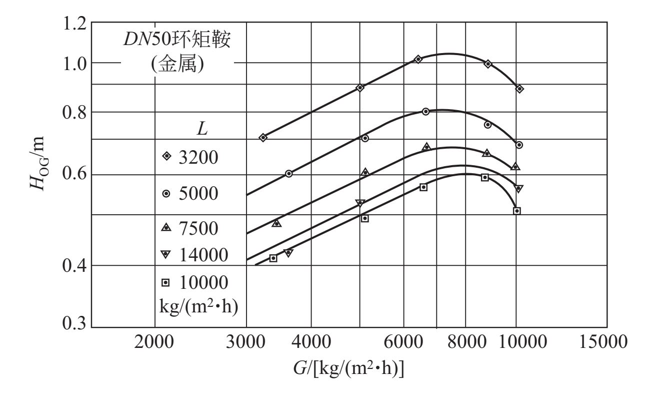


图 4-211（a） *DN*50 金属环矩鞍的 H_{OG}

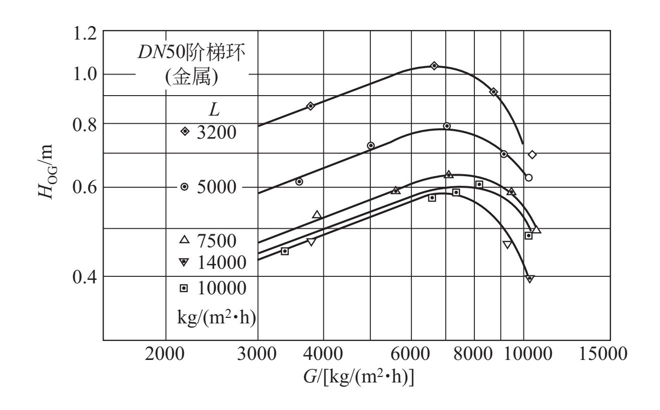


图 4-211（b） $DN50$ 金属阶梯环的 H_{OG}

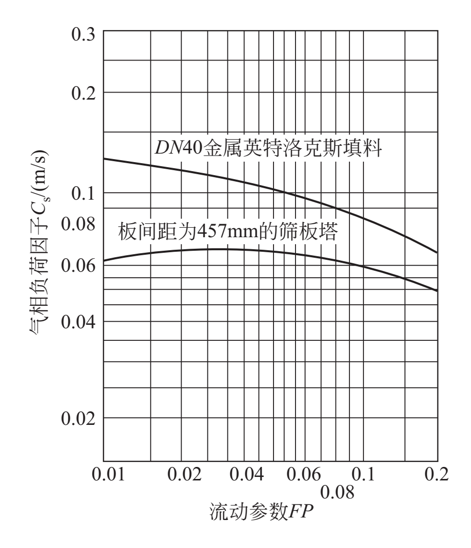


图 4-212 IMTP 与筛板塔最大操作通量的比较

图 4-213 IMTP 与塔板传质性能的比较

（1）IMTP 填料的性能

表 4-57 示出 IMTP 填料的特性数据，图 4-214 为 IMTP 的最高效率通量（maximun efficient capacity）[117]，图 4-215 为其压降关联图，图 4-216 为其传质性能。图 4-217 为金属 IMTP。

表 4-57 IMTP（Intalox）填料特性参数

DN /mm	堆积个数 /(个/m³)	空隙率 /%	填料因子 ϕ /mm	$HETP$ /mm
70	4625	98.1	129	790～1060
50	14685	97.8	194	560～740
40	50140	97.3	258	460～610
25	168425	96.7	441	355～485
15	381500	95.0		250～320

应用表 4-57 中的填料因子 ϕ 时，应采用 Norton 公司提供的图 4-213 计算压降，其纵坐标 $Y=10^6FC_s^2\nu_L^{0.1}$。其中 $C_s=u\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{0.5}$，m/s；$\nu_L$ 为液体运动黏度，m²/s。

$$C_{\mathrm{smax}}=C_{\mathrm{s}}\left(\frac{10^{3}\sigma}{20}\right)^{0.16}\left(\frac{10^{3}\mu_{\mathrm{L}}}{0.2}\right)^{-0.11}$$

式中　σ——表面张力，N/m；

μ_{L}——液体黏度，Pa·s。

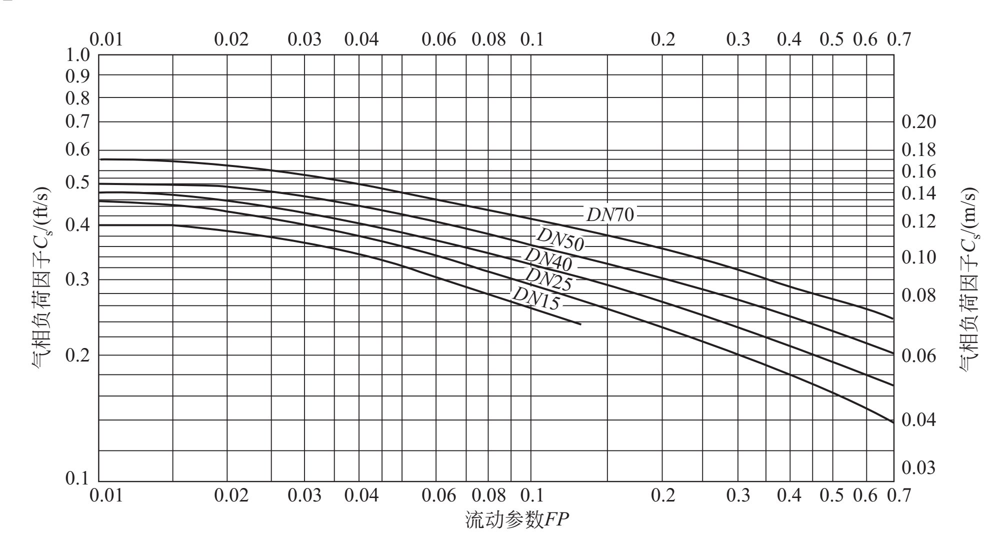


图 4-214　金属环矩鞍填料的气体负荷因子 C_{s} 值

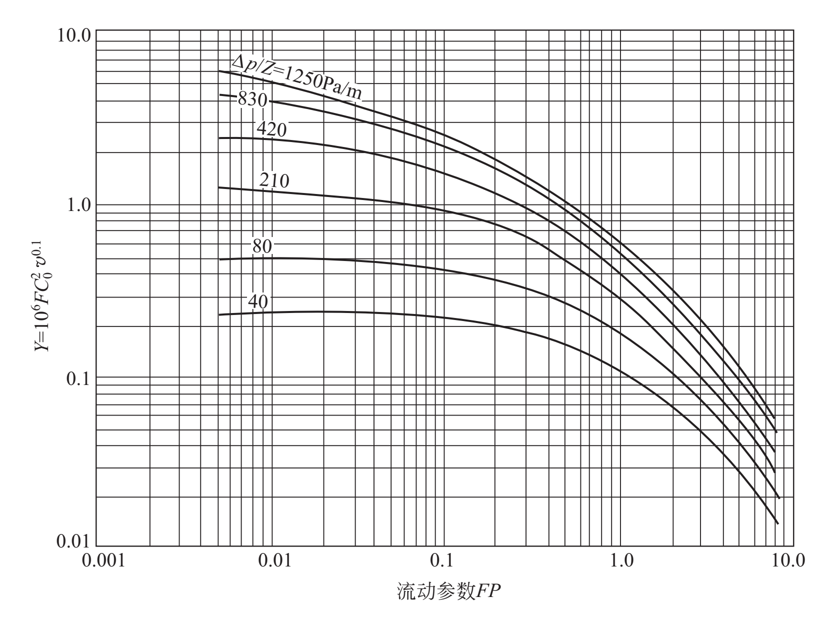


图 4-215　通用压降关联

（2）金属环矩鞍填料的性能

国产金属环矩鞍填料的结构及详细尺寸见我国已颁布的行业标准，碳钢环矩鞍填料 HG/T 21554.1—95、不锈钢环矩鞍填料 HG/T 21554.2—95。外形见图 4-218。

国产金属环矩鞍填料与 Norton 公司的 IMTP 填料形状很相似，但也有差别，尤其是堆积个数相差很大，如 No.50 金属 IMTP 较国产金属环矩鞍堆积个数多近 1/2，通量大约 12%。应用中加以注意。

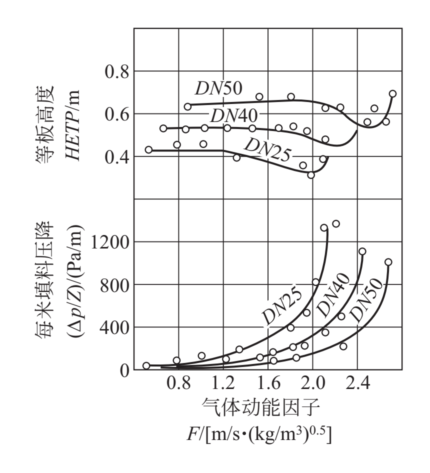


图 4-216（a） 国产金属环矩鞍的 $HETP$

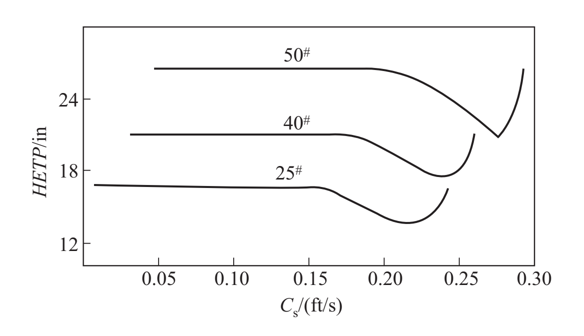


图 4-216（b） IMTP 填料的 $HETP$

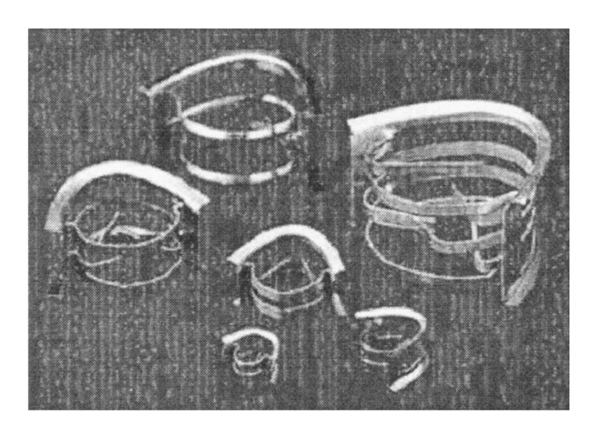
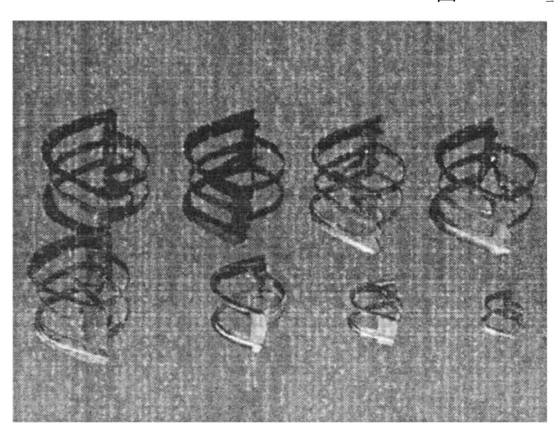


图 4-217 金属 IMTP



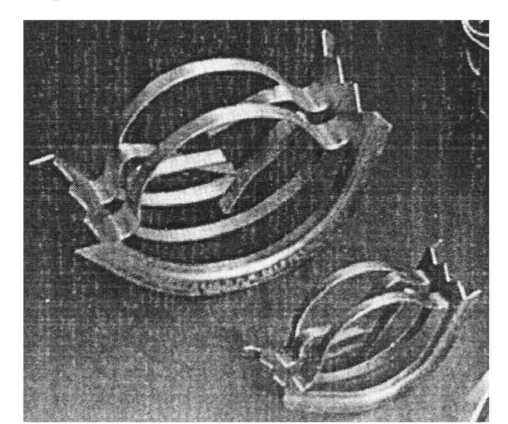


图 2-218 国产金属环矩鞍填料

国产金属环矩鞍填料的几何参数见表 4-58，其泛点气速可用式(4-235) 计算，其中常数 $A=0.06225$，$B=-1.75$。也可用 Eckert 通用关联图，其中 ϕ_F 按式(4-213) 计算，ϕ_p 按下式计算

$$\lg\phi_p = M + N \cdot u_L \tag{4-240}$$

式中 u_L——$m^3/(m^2 \cdot h)$；

M，N，E，F 之值见表 4-59。

表 4-58　金属环鞍形填料几何特性数据（乱堆，干装）

名　称	规　格	腹径×高×厚/mm	特性尺寸×厚/mm	堆积个数/(1/m³)	堆积密度/(kg/m³)	比表面积/(m²/m³)	空隙率/(m³/m³)	干填料因子/m⁻¹
金属环矩鞍	*DN*25(铝)	25×20×0.6	—	101160	119.0	185.0	0.96	
	*DN*25(钢)	25×20×0.6	—	101160	409.0	185.0	0.96	
	*DN*38	38×30×0.8	—	24680	365.0	112.0	0.96	
	*DN*50	50×40×1.0	—	10400	291.0	74.9	0.96	
	*DN*76	76×60×1.2	—	3320	244.7	57.6	0.97	

表 4-59　金属环矩鞍填料流体力学系数

DN/mm	*M*	*N*	*E*	*F*	*DN*/mm	*M*	*N*	*E*	*F*
76	1.56	0.0	2.13	−0.00185	38	1.97	0.00060	2.26	−0.00169
50	1.83	0.00098	2.18	−0.00172	25	2.14	0.00672	2.26	−0.0082

环矩鞍填料的传质性能见图 4-211，也可用天津大学修正的恩田模型计算（见本卷第 1 章）。

（3）纳特环填料

纳特环（Nutter Ring）为美国 Nutter Engineering 公司的产品，该公司现已合并到瑞士 Sulzer 公司。该填料经美国精馏研究公司（FRI）和工业实践测试，证实它也是性能较优异的散装填料之一。有 6m 以上塔径工业应用的成功经验。

它有六种规格，尺寸 3/4～3in。与相应尺寸的鲍尔环相比，其通量增加 10%时，而压降仅为鲍尔环的 30%～40%。其结构形状的刚度很好，因此材料可以比较薄，节省材料，填料层高度可达 15m。

图 4-219 为金属纳特环填料的外形结构，其几何特性数据见表 4-60。

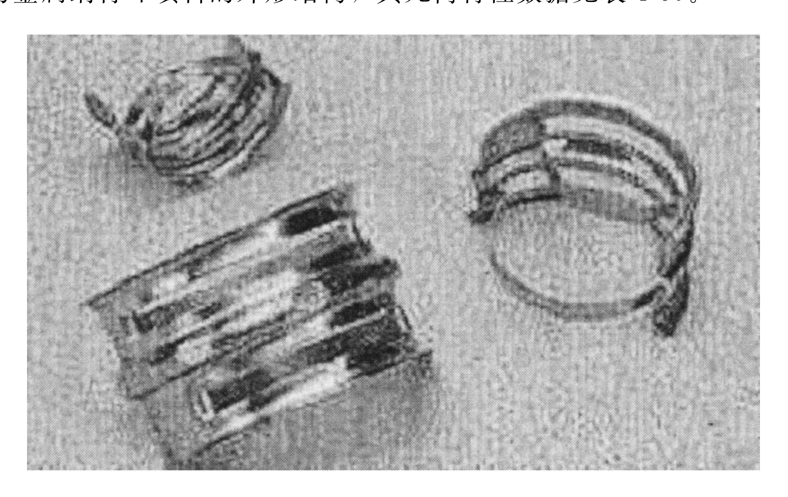


图 4-219　金属纳特环填料

表 4-60　纳特环填料的几何特性数据

型　号	比表面积/(m²/m³)	堆积个数/(个/m³)	堆积密度/(kg/m³)	孔隙率/%	相对 *HETP* 值
No.0.7	226.4	167392	176.2	97.8	0.72
No.1.0	167.3	67098	177.8	97.8	0.83
No.1.5	124.7	26839	181.0	97.8	0.94
No.2.0	95.1	13596	173.0	97.9	1.00
No.2.5	82.0	8829	144.2	98.2	1.18
No.3.0	65.6	4238	133.0	98.4	1.40

图 4-220 为三种金属纳特环填料与鲍尔环的流体力学性能比较，测试介质为轻油-空气系统，常压下在 *ID* 760mm 塔内测定的数据。由图可见，纳特环的压降比相同尺寸的鲍尔环的压降低。

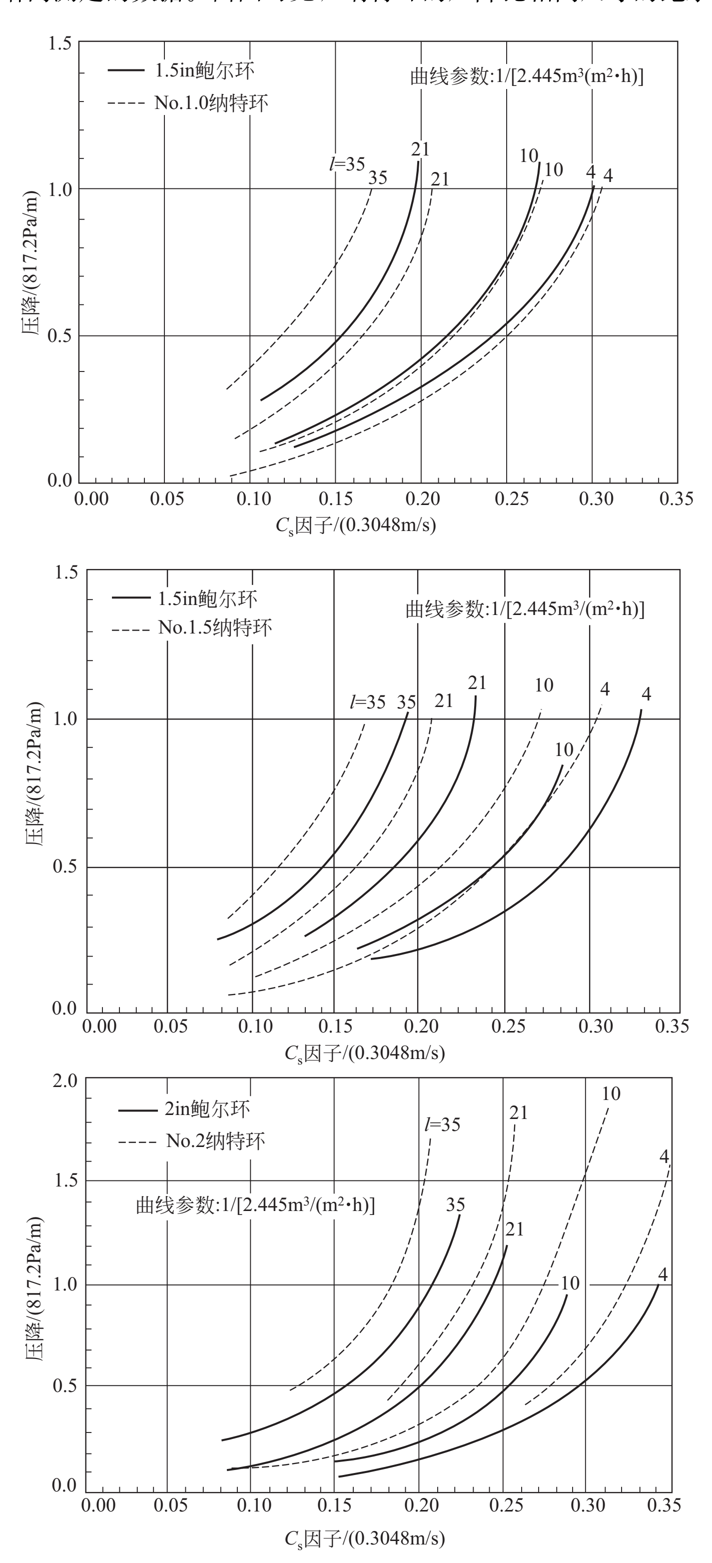


图 4-220　三种金属纳特环填料与鲍尔环的流体力学性能比较

图 4-221 为金属 No.2 纳特环与金属 2in 鲍尔环在环己烷-正庚烷系统中，在绝压 34.5kPa、全回流下操作测得的压降数据的比较。

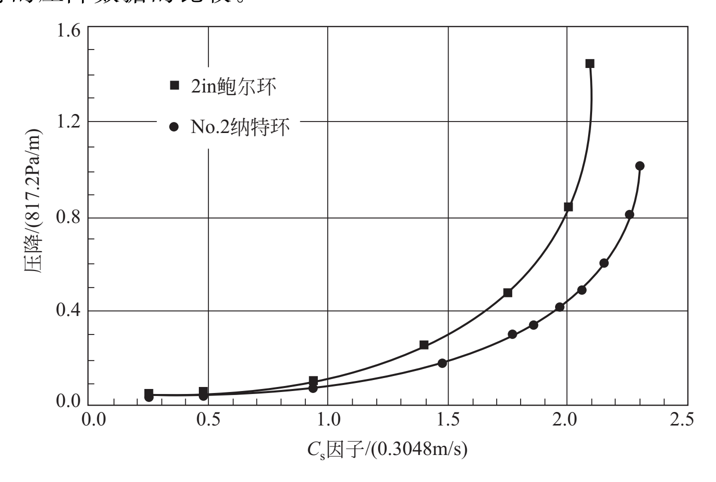


图 4-221　金属 No.2 纳特环与金属 2in 鲍尔环的流体力学性能

测试系统：环己烷-正庚烷，$V/L=1$，操作压力 34.5kPa（绝压）

图 4-222 为金属 No.2 纳特环与金属 2in 鲍尔环传质效率的比较。由图可见，纳特环的效率要高于相同尺寸的鲍尔环，且操作弹性也大于鲍尔环。

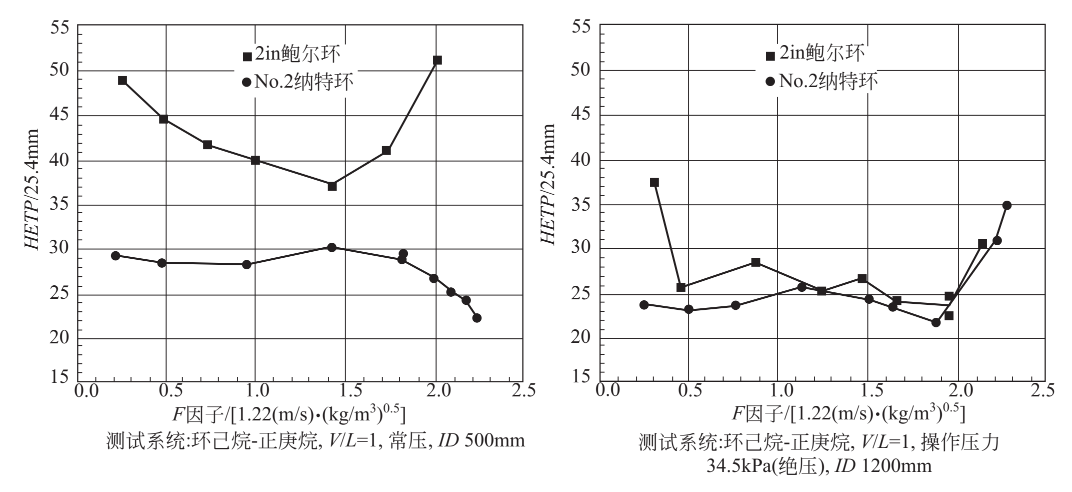


图 4-222　金属 No.2 纳特环与相同尺寸的鲍尔环传质效率的比较

4.14.8　共轭环

共轭环填料是华南理工大学开发的一种专利产品（88220138.7），其结构形状见图 4-224，该填料的特点是两个鞍环上左下右地列于轴的两侧，堆置时倾向横卧，分布均匀，不会发生沿轴向的重叠，使液体分布均匀，接触点较多，流体力学与传质性能良好。

（1）共轭环的几何形状及特性参数

见图 4-223、图 4-224、表 4-61。

（2）共轭环的流体力学性能

泛点填料因子 ϕ_F 与喷淋密度 u_L 的关系见表 4-62[118]、表 4-63。

泛点速度也可用 Bain-Hougen 式(4-235) 计算，DN38(Ⅱ) 塑料共轭环的系数 $A=-0.2552$，$B=-1.2542$[118]。DN25 金属共轭环的压降填料因子 ϕ_p[119] 见表 4-64。

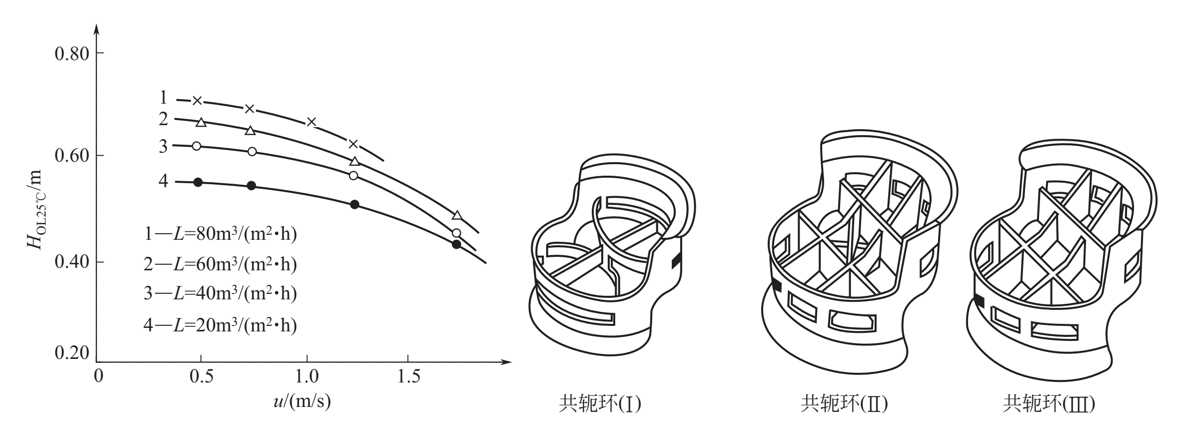


图 4-223　ϕ38 塑料环矩鞍填料 u-H_{OL}关系　　　　图 4-224　三种不同内筋结构的塑料共轭环

表 4-61　共轭环填料几何特性参数

材质	规格 /mm	径×高×厚 /mm	堆积个数 /(1/m³)	比表面积 /(m²/m³)	堆积密度 /(kg/m³)	空隙率 /(m³/m³)	干填料因子/m⁻¹
不锈钢	*DN*16	16×23×0.4	211250	313	340	0.96	354
	*DN*25	25×25×0.6	75001	185	311.7	0.95	216
	*DN*38	38×38×0.8	19500	116	295.7	0.96	131
	*DN*50	50×50×0.8	9772	86	268	0.96	97
	*DN*76	76×76×0.8	3980	81	246.8	0.95	94.5
塑料	*DN*38Ⅰ型	40×34×1.5	18650	130	61.3	0.93	162
	*DN*38Ⅱ型	37×38×1.5	16321	142	80.0	0.91	188
	*DN*38Ⅲ型	37×38×1.5	16973	143	76.9	0.91	190
	*DN*50Ⅰ型	50×40×1.4	9200	104	84.8	0.86	164
陶瓷	*DN*38						
	*DN*44	44×40×5.0	12132	118	380.2	0.84	199
	*DN*50	50×50×1.5	6317	72	470.3	0.80	

表 4-62　*DN*38 塑料共轭环泛点填料因子

填　　料	ϕ_F(m⁻¹)与 u_L[m³/(m²·h)]关系式
*DN*38 塑料共轭环(Ⅱ)	$\lg\phi_F = 2.6238 - 0.1145\lg u_L$
*DN*38 塑料共轭环(Ⅲ)	$\lg\phi_F = 2.6304 - 0.1359\lg u_L$

表 4-63　*DN*25 共轭环泛点填料因子 ϕ_F 及压降 Δp_F[120]

填　　料	性　　能	u_L/[m³/(m²·h)]			
		20	40	60	80
不锈钢共轭环	ϕ_F/m⁻¹	139.4	147.4	159.0	162.6
	Δp_F/Pa	931	686	1558	1593
渗铝碳钢共轭环	ϕ_F/m⁻¹	155.3	169.0	158.2	167.1
	Δp_F/Pa	1176	1078	981	139.4

表 4-64　*DN*25 共轭环的 ϕ_p 值

填　　料	u_L/[m³/(m²·h)]			
	20	40	60	80
*DN*25 不锈钢共轭环	78.14	69.5	76.4	68.6
*DN*25 渗铝碳钢共轭环	65.3	71.1	61.4	61.1

DN38 塑料共轭环的 ϕ_p 值见表 4-65[121]。

表 4-65　DN38 塑料共轭环的 ϕ_p

u_L/[m^3/(m^2·h)]	20	40	60	80	100	120
ϕ_p/m^{-1}	91.43	91.3	92.08	95.1	88.4	94.22

(3) 共轭环的传质性能

图 4-225、图 4-226 为 DN38 塑料共轭环的氧解吸传质单元高度 $H_{OL25℃}$ 与气液流速的关系[112]，图 4-227～图 4-229 为 DN25 金属共轭环 $H_{OL25℃}$ 的数据[119]。

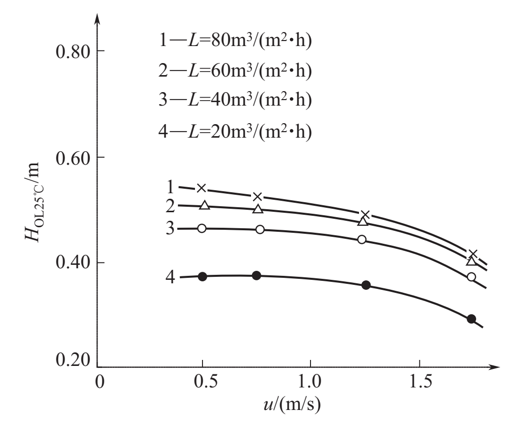


图 4-225　ϕ38 塑料共轭环填料 u-H_{OL} 关系

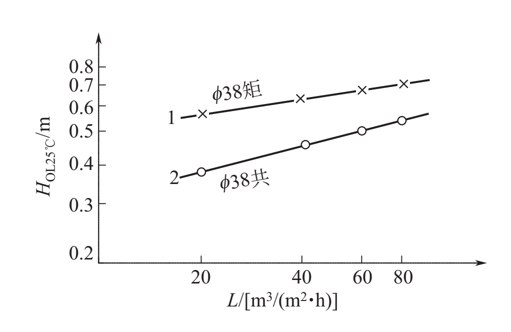


图 4-226　各种喷淋密度下的 $H_{OL25℃}$

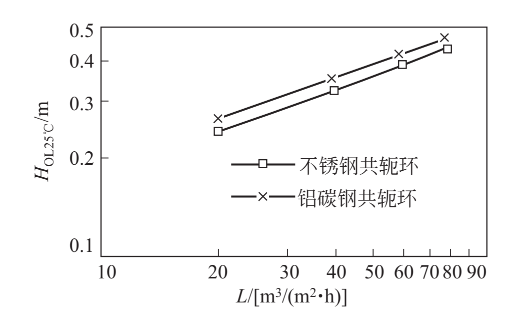


图 4-227　各种喷淋密度下的 $H_{OL25℃}$（双对数）

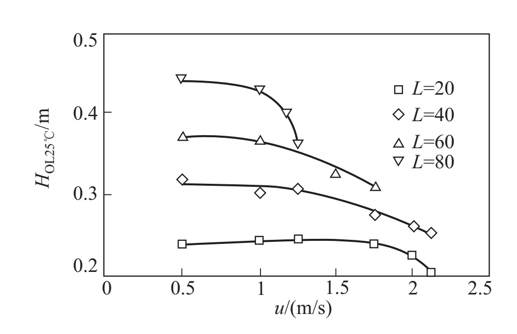


图 4-228　ϕ25 不锈钢共轭环 u-$H_{OL25℃}$

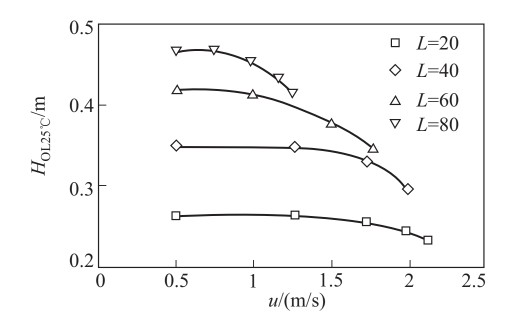


图 4-229　ϕ25 渗铝碳钢共轭环 u-$H_{OL25℃}$

由图 4-227 可回归得 DN25 不锈钢共轭环

$$H_{OL25℃}=0.0631L^{0.44}$$

式中　L——喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$。

$DN25$ 渗铝碳钢共轭环

$$H_{OL\,25℃}=0.070L^{0.442}$$

文献［122］曾根据 $DN38$ 共轭环和天津大学发表的 $Dg50$ 塑料阶梯环等传质数据，以恩田（Onda）模型拟合了一个使用误差为±20%的经验模型：

$$H_{OL\,25℃}=\frac{0.0585\varepsilon^{0.687}}{(ad_p)^{1.18}(\sigma/\sigma_c)^{0.334}}Sc_L^{0.5}U_L^{0.443}(ad_p)^{-0.478}\varepsilon^{-4.64} \quad (4\text{-}241)$$

式中　U_L——喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$；

d_p——填料的公称直径，m；

σ——表面张力，dyn/cm；

σ_c——临界表面张力，对塑料、金属和陶瓷材料，该值分别为 33dyn/cm、75dyn/cm 和 61dyn/cm。

（4）共轭环与其它填料的对比

文献［112］用冷模实验对比了 $DN38$ 的塑料共轭环与环矩鞍的性能，结果见表 4-66～表 4-69。

表 4-66　环矩鞍与共轭环的特性数据

填料名称、种类	高×径×厚 /mm	装填个数 /(个/m^3)	比表面积 /(m^2/m^3)	空隙率 /(m^3/m^3)	堆积密度 /(kg/m^3)	干填料因子 /m^{-1}
ϕ38 塑料环矩鞍	26×38×1.4	18147	116.46	0.9314	61.405	144.16
ϕ38 塑料共轭环Ⅰ	34×38×1.3	18500	127.77	0.9282	62.240	159.78

表 4-67　环矩鞍、共轭环的压降与流速关系

空气速度 u/(m/s) (25℃,1.013×10^5Pa)	$(\Delta p/Z)$/(Pa/m)									
	L[①]=0		L=20		L=40		L=60		L=80	
	环矩鞍	共轭环	环矩鞍	共轭环	环矩鞍	共轭环	环矩鞍	共轭环	环矩鞍	共轭环
1.0		46		67		90		122	113	158
1.5	71	102	110	148	140	160	190	250	320	390
2.0	143	184	225	280	300	360	450	510	960	960
2.5	250	360	390	390	500	580	810	910		
3.0	390	420	580	590						

① L 为喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot h)$。

表 4-68　环矩鞍与共轭环的液泛特性

填料类型	液泛特性	喷淋密度/[$m^3/(m^2 \cdot h)$]			
		20	40	60	80
ϕ38 塑料环矩鞍	u_f/（m/s）	3.60	3.0	2.58	2.02
	$(\Delta p/Z)$/（Pa/m）	1180	1100	1020	960
	ϕ_f/m^{-1}	136	135.8	132.7	128
ϕ38 塑料共轭环	u_f/（m/s）	3.35	2.75	2.38	2.04
	$(\Delta p/Z)$/（Pa/m）	960	940	910	900
	ϕ_f/m^{-1}	137.2	136.8	134.2	125.3

由表 4-69、表 4-70 可见，塑料 $DN38$ 共轭环的 H_{OL} 较环矩鞍低 26%～45%，分离能力高 14%～37%，单位分离能力材料用量低 10%～26.6%。

表 4-69　环矩鞍与共轭环传质过程性能比较

喷淋密度 L /[m^3/(m^2·h)]	环矩鞍 $H_{OL25℃}$ /m	共轭环 $H_{OL25℃}$ /m	共轭环比环矩鞍传质单元高度降低值/%
20	0.505	0.343	45
40	0.553	0.435	27
60	0.592	0.470	26
80	0.668	0.489	36.6

表 4-70　*DN*38 分离能力 S'与质量 W'的比较

L /[m^3/(m^2·h)]	环矩鞍		共轭环	
	S'	W'	S'	W'
20	7.77	7.9	10.65	5.8
40	5.91	10.4	6.89	9.0
60	4.75	12.9	5.40	11.5
80	3.30	18.6	4.55	13.7

注：表中 $S'=F_t/H_{OL}$，$W'=\rho_b/S'$。

文献［123］中基于对 *DN*38mm 塑料共轭环、塑料鲍尔环、塑料阶梯环的对比实验得出，共轭环的压降较鲍尔环、阶梯环分别低 50%和 40%，传质单元高度分别低 30%和 15%。

4.14.9　茵派克填料

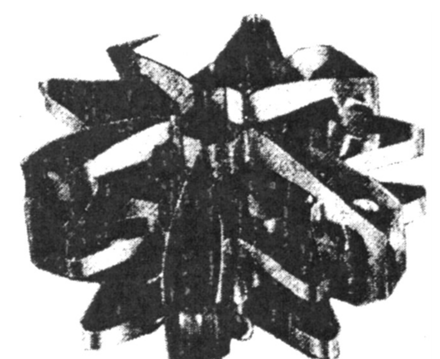


图 4-230　茵派克填料

茵派克（Impac）填料是北京化工大学研究改进的新型散堆填料，见图 4-230。其结构特点如下[124]。

① 多褶的填料壁面造就了丰富的比表面，如 *Dg*75mm Impac 的比表面积为 130m^2/m^3，而同规格的金属环矩鞍仅 58m^2/m^3。

② 多层筋片与舌片使淋液点增加，优化了液体自分布性能，强化了传质。

③ 径高比 1.5～2.5，属扁环类型。

④ 弧线外廓和拱形长孔使相邻的填料以点接触，避免床内死角；闭筋和拱形长孔消除填料间的相互嵌套。

⑤ 免设翻边结构，以免液体滞留并增加抗污性。

（1）Impac 填料的几何特性参数见表 4-71。

表 4-71　Impac 填料的几何特性参数

DN/mm	直径×高度×厚 /mm	堆积个数 /（个/m^3）	比表面积 a/（m^2/m^3）	空隙率 ε/（m^3/m^3）	堆积密度 /（kg/m^3）	a/ε^3
75	ϕ75×44×0.2	5700	131	0.97	160	144

（2）Impac 填料（*DN*75）的流体力学性能[125]

① 干填料压降 Δp_d，Pa/m

$$\Delta p_d = 37.49F^{1.9934} \tag{4-242}$$

式中　F——气体动能因子，$F=u\rho_V^{0.5}$，m/s·$\sqrt{kg/m^3}$。

② 湿填料压降 Δp，Pa/m，可按 Leva 式关联

$$\Delta p = 20.47\times10^{0.0072U_L}F^{2.56} \tag{4-243}$$

式中　u_L——液体喷淋密度，$m^3/(m^2·h)$。

式(4-242) 在 U_L=5～70，F=1.1～4.2 范围内的最大误差为 24%。

③ 泛点气速 u_f，m/s

u_f 可用 Bain-Hougen 式(4-235) 计算，系数 A=－0.7154，B=－1.75。

在 u_L=5～70，F=1.11～4.2 范围内，该式误差为 15%。

（3）Impac（*DN*75）的传质性能[125]

将泛点气速 80%以下的氧解吸传质单元高 H_{OL}与 U_L、F 关联得

$$H_{OL}=0.1889\times10^{0.006057U_L}F^{0.0154} \tag{4-244}$$

在 $u_L=5\sim40$ 范围内式(4-244) 误差为 6.39%。

(4) Impac 与其它填料的性能对比[124] (见表 4-72～表 4-74)

表 4-72 泛点动能因子与泛点压降对比

u_L/[m³/(m²·h)]		5	20	30	40	50	60
*DN*75 Impac	F_f	4.0	3.2	3.1	3.0	2.7	2.6
	Δp_f/(Pa/m)	804	725	676	627	539	490
*Dg*50 Intalox	F_f	3.9	3.6	3.3	3.0	2.7	2.6
	Δp_f/(Pa/m)	902	794	735	667	588	569

试验结果表明，*DN*75 Impac 与 *DN*50 Intalox 两者负荷能力大体相当，但 Impac 压降较小。

表 4-73 流体力学与传质性能对比

u_L/[m³/(m²·h)]		5	20	30	40	u_L/[m³/(m²·h)]		5	20	30	40
*DN*75 Impac	$F=0.7F_f$	2.87	2.38	2.44	1.96	*Dg*50 Intalox	$F=0.7F_f$	2.73	2.52	2.31	2.5
	Δp/(Pa/m)	363	255	235	186		Δp/(Pa/m)	343	323	314	284
	HTU/m	0.2	0.23	0.28	0.3		HTU/m	0.29	0.32	0.52	0.62
	$(\Delta p/NTU)$/Pa	73	59	66	56		$(\Delta p/NTU)$/Pa	100	104	163	176

表 4-74 技术经济性能比较

比 较 项 目	散堆填料				规整填料	
	*DN*75 Impac	*DN*75 Intalox	*DN*50 Intalox	*DN*50 鲍尔环	125Y Mellapac	250Y Mellapak
分离能力 S'	5.76	2.75	4.00	3.00	3.8	6.5
堆积密度 ρ_b/(kg/m³)	160	245	225	210	100	200
比密度 W'	28	89	56	70	26	31
比表面积/(m²/m³)	131	57	86	113	125	250

可见 Impac 填料有较高的分离能力，较少的材料消耗，目前已在工业中逐步推广使用。

4.14.10 多鞍环填料[126]

(1) 结构特点

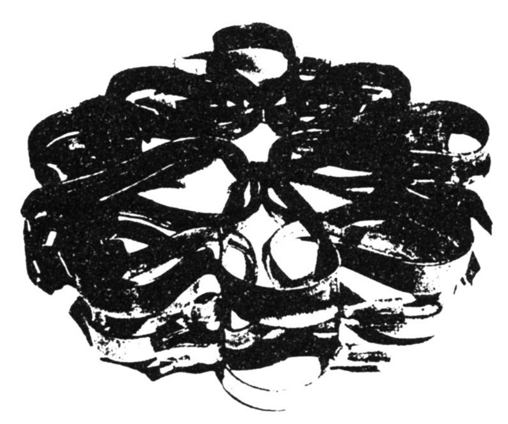


图 4-231 多鞍环填料

多鞍环（MSR）是清华大学与中石化北京设计院综合了现代散堆填料的特点新近研制的又一专利产品[127]，它由一条薄金属带冲成几个带翅片的鞍并按一定方式卷合成环状，见图 4-231，其结构特点如下。

① 鞍环结合，综合了环形填料通量大与鞍形填料液体分布好的优点。

② 填料径高比大于 3，重心低，装填时多数填料趋于水平放置，对气流的阻挡小。

③ 孔隙率高，开窗多，各个方向的气流通透性高。

④ 由于曲折的结构，故比表面积大，超过同规格的环矩鞍（IMTP）、阶梯环（CMR）、扁环（QH-1）。

⑤ 淋液点多，*DN*50 MSR 有 24 个翅片，*DN*75 MSR 有 32 个翅片，每个翅均可能是一个淋液点，有助于液体的良好分散。

⑥ 有 3～4 对内伸拱条相互支撑，提高了填料整体刚度，从而可降低板材厚度，减少堆重，节省材料。

⑦ 各填料之间无啮合嵌套，相互屏蔽作用少，内表面暴露充分，有利于传质。

（2）几何参数

见表 4-75。

（3）流体力学性能

① 泛点气速 u_f。可用 Bain-Hougen 式(4-235) 计算，其中系数为

$$DN75\ \ \mathrm{MSR}\qquad A=-0.04\qquad B=1.433$$

$$DN50\ \ \mathrm{MSR}\qquad A=-0.01\qquad B=1.433$$

表 4-75　多鞍环填料的几何参数

规格 *DN*/mm	外径×高度×厚度 /mm	堆积个数 n/（个/m^3）	堆积密度 ρ_p/（kg/m^3）	比表面积 a/（m^2/m^3）	孔隙率 ε/（m^3/m^3）
75	75×24×0.5	5600	184	96	0.976
50	50×16×0.4	16600	210	122	0.970
25	25×1×0.3	131057	268.7	228	0.960

也可用 Eckert 通用关联图［式(4-214)，式(4-215)］计算 u_f，泛点填料因子 ϕ_f

$$DN75\ \ \mathrm{MSR}\qquad \lg\phi_f=1.868+0.0623\lg u_L$$

$$DN50\ \ \mathrm{MSR}\qquad \lg\phi_f=2.031+0.0134\lg u_L$$

式中　u_L——喷淋密度，$m^3/(m^2\cdot h)$。

② 压降计算。可用 Leva 式计算：$\Delta p=\alpha\times10^{\beta u_L}F^{\gamma}$　　（4-245）

式中参数的单位为：Δp，Pa/m；u_L，$m^3/(m^2\cdot h)$；F，$m/s\cdot\sqrt{kg/m^3}$。

其中系数见表 4-76。

表 4-76　MSR 填料的压降式系数

*DN*75　MSR				*DN*50　MSR			
项目	α	β	γ	项目	α	β	γ
$\frac{u_V}{u_f}<0.7$	15.76	3.2×10^{-3}	2	$\frac{u_V}{u_f}<0.7$	35.2	4.7×10^{-3}	2
$\frac{u_V}{u_f}=0.7\sim0.9$	8.69	5.14×10^{-3}	2.59	$\frac{u_V}{u_f}=0.7\sim0.9$	15.2	8.06×10^{-3}	2.805

也可用 Eckert 通过关联图［或式(4-214)］计算，在 $u/u_f=0.5\sim0.8$ 范围内用以下式计算 ϕ_p，误差不大于 15%。

$$Dg75\mathrm{mm\ MSR}\qquad \phi_p=18.52L^{0.043}u^{0.288}$$

$$Dg50\mathrm{mm\ MSR}\qquad \phi_p=42.37L^{0.11}u^{0.184}$$

式中参数单位为：L，$m^3/(m^2\cdot h)$；u，m/s。

（4）传质性能

用氧解吸实验测定了 MSR 填料的液相传质系数 k_L 与传质单元高度 H_L，并以下式关联。

$$k_{L}a = ARe_{L}^{B}Sc^{-0.5}\left(\frac{\mu_{L}g}{\rho_{L}}\right)^{1/3} \tag{4-246}$$

$$H_{L} = \frac{L_{s}}{k_{L}a} \tag{4-247}$$

式中　$k_{L}a$——体积传质系数，kmol/(m³·s)；

H_{L}——液相传质单元高，m；

$$Re_{L} = \frac{u_{Ls}}{a\mu_{c}}$$

$$u_{Ls} = u_{L}\rho_{L}/3600 \text{ kg/(m}^2\cdot\text{s)}$$

u_{L}——喷淋密度，$m^3/(m^2\cdot h)$；

$$Sc = \frac{\mu_{L}}{\rho_{L}D_{L}}$$

ρ_{L}，μ_{L}，D_{L}——分别为液相密度 kg/m^3，黏度 Pa·s，溶质在液相的扩散系数 m^2/s；

L_{s}——液相摩尔流速，$kmol/(m^2\cdot s)$。

（5）多鞍环 MSR 与其它填料的性能比较

由表 4-77～表 4-80 的对比可见，多鞍环的最大负荷较金属环矩鞍（Intalox）高 3%～11%；每传质单元的压降较 Intalox 低 20%以上；分离效率较 Intalox 高 30%，而相对金属用量（以 W'表示）仅为 Intalox 的40%～60%，与 Impac 填料相当。

表 4-77　泛点动能因子 F_{f} 的对比

填料 \ u_{L}/[$m^3/(m^2\cdot h)$]	10	20	30	40	50	60	70	80
*DN*75 MSR	5.0	4.4	4.2	3.75	3.5	3.2	3.2	2.9
*DN*75 环矩鞍	4.2	3.8	3.6	3.36	3.2	3.04	2.93	2.78
*DN*75 Impac		3.2	3.1	3.0	2.7	2.6		
*DN*50 MSR	4.4	4.05	3.63	3.40	3.0	2.82	2.67	2.6
*DN*50 环矩鞍①	4.2	3.73	3.44	3.25	3.09	2.90	2.70	2.5
*DN*50 阶梯短环[103]		3.81	3.11	2.73		2.13		

① *DN*50 环矩鞍的数据是在与 MSR 同一设备同一操作条件下测得的。

表 4-78　传质单元高 H_{L}（25℃）与压降 $\Delta p/NTU$ 的对比

u_{L}/[$m^3/(m^2\cdot h)$]	10	20	30	40	50	60
*DN*75 MSR	0.2	0.25	0.29	0.32	0.33	
*DN*50 MSR	0.18	0.23	0.28	0.29	0.30	0.33
*DN*50 环矩鞍	0.37	0.39	0.42	0.44	0.44	
*DN*75 Impac①	0.2	0.23	0.28	0.3		

① 见文献［124］$F=2.5$，其它三种填料 $F=1.6$。

表 4-79　每传质单元的压降（$\Delta p/NTU$，Pa）对比（$u=0.7u_{f}$）

u_{L}/[$m^3/(m^2\cdot h)$]	10	20	30	40	50	60	70
*Dg*75 MSR	48	48	55	53	50	43	45
*Dg*50 MSR	68		94.5		84		92.4
*Dg*50 环矩鞍	125		105		113		84
*Dg*75 Impac	73	59	66	56			

表 4-80 技术经济性能比较

u_L/[m³/(m²·h)]		10	30	50	70
$S'=\frac{F_f}{H_{OL}}$	Dg50 MSR	24.4	12.8	10.0	8.1
	Dg75 MSR	25.1	14.4	10.6	9.9
	Dg50 环矩鞍	11.2	8.3	7.1	6.5
	Dg70 Impac	18.0	11.1	7.1	—
$W'=\frac{\rho_b}{S'}$	Dg50 MSR	8.6	16.4	21.0	26.0
	Dg70 MSR	7.3	12.8	17.4	18.6
	Dg50 环矩鞍	23.4	31.6	36.9	40.3
	Dg75 Impac	8.9	14.4	22.5	—

4.15 规整填料的性能

4.15.1 规整填料的特点与应用

① 通过规则排列的构件，形成了均匀的、有规则的气液流道，使气液按有序的方式进行接触，从而强化传质，减少放大效应，减少气流压降，持液量低。故特别适用于热敏性物料的真空精馏。

② 据试验[96]，在 $FP=0.3$ 以下（真空、常压的精馏、液量不太大的吸收过程属此条件），规整填料的性能优于散堆填料和塔板。但对 $FP\geqslant0.5$ 的高压精馏与吸收，液体喷淋密度很高，气体返混严重，使规整填料的效率急剧降低[128]。

③ 规整填料对气膜控制的吸收性能较好[71]。

④ 规整填料对易发泡物料的处理较散装填料或塔板为好。

⑤ 对于用金属丝网、薄板（厚度 0.1～0.2mm）制成的各种规整填料，在腐蚀性介质中寿命短，而塑料丝网及板片、陶瓷板制成的规整填料则耐腐蚀。

⑥ 波峰高度较大的金属板波纹填料如 125Y，有一定的抗污堵性，栅格填料（特别是塑料制品）在高气速下喷射操作，具有自洁能力，抗污堵性好。而各种网、刺孔板或表面沟深的规整填料，抗污堵性差，不能用于有固体颗粒或易结焦的场合。

⑦ 规整填料的装入较散装填料困难，卸出更难，且易损坏、不易清洗。

规整填料的概况见 4.13.3.2。由于规整填料品种繁多，其分类及详细介绍见有关专业手册[71,72,75]，本手册仅介绍其中目前在国内广泛应用的或有发展潜力的品种。

4.15.2 金属孔板波纹填料

目前在工业中广泛应用垂直排列的金属板波纹填料，应用的最大直径已达 22m 以上。其主要品种有瑞士苏尔寿公司首创的 Mellapak 填料，美国格里奇公司开发的 Gempak 填料、诺顿公司开发的 Intalox 规整填料等，我国自行研制有刺孔波纹填料不锈钢网孔板波纹填料，也已广泛应用于工业装置中，并颁有行业标准 HG/T 21559.1—95。

4.15.2.1 Mellapak 填料

（1）几何性能

Mellapak 填料由 0.12～0.2mm 厚的各种金属薄板冲压而成，其几何形状见图 4-232，板上冲有 ϕ4mm 小孔，开孔率约 12.6%，其作用是使气液相自薄板两侧相互贯通，板上压有水平横纹［见图 4-232(c)］，利于液体的横向分布。

Mellapak 填料的主要型号有 125Y（X）、250Y（X）、350Y（X）、500Y（X），其中数字代表比表面积，Y 代表波纹倾角为 45°，X 为 30°。根据需要尚可生产 64Y（X）、170Y（X）、750Y 等。其几何参数见表 4-81。

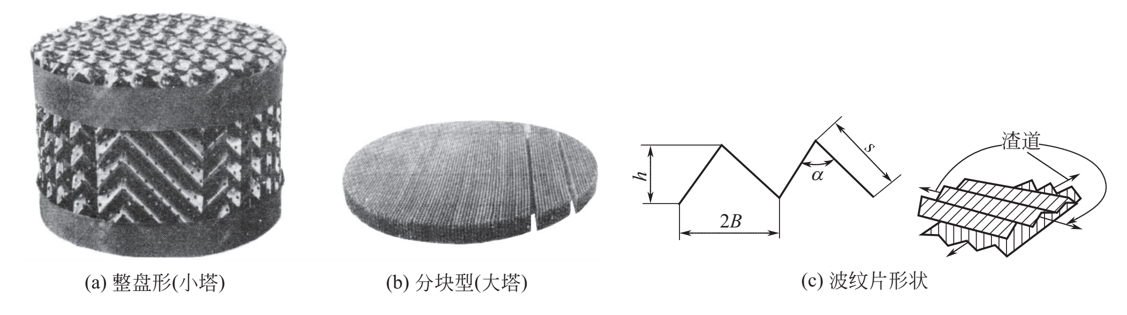


图 4-232　板波纹填料形状

表 4-81　Mellapak 填料主要型号的几何参数

型　号	波峰高/mm	波倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)
125Y(X)	25	45(30)	125	98	85～100
250Y(X)	12	45(30)	250	97	170～200
350Y(X)	9	45(30)	350	94～95	240～280
500Y(X)	6.3	45(30)	500	91～93	170～200

（2）流体力学性能

① 泛点气速（或能力因子）。Sulzer 公司的 Spiegel 和 Meier 等人提供了 Mellapak 填料的通量（Capacity）与流动参数 FP 的关系图，见图 4-233～图 4-236[129]。

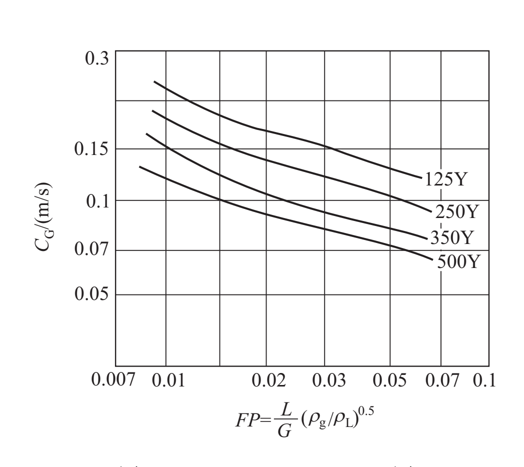


图 4-233　Mellapak C-FP 图

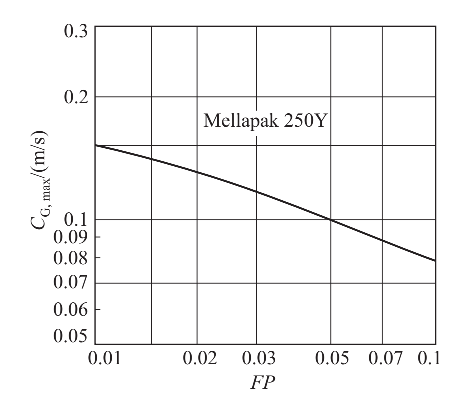


图 4-234　Mellapak 250Y C-FP 图

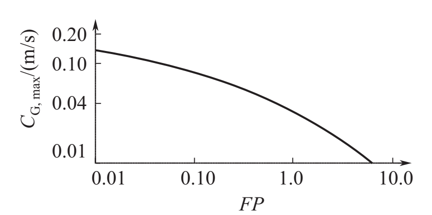


图 4-235　Mellapak 250Y C-FP 图

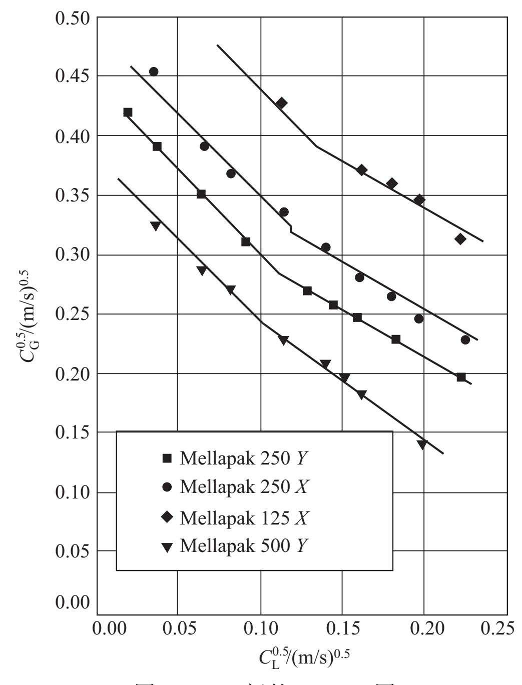


图 4-236　新的 C_G-C_L 图

图中，流动参数 $FP=\frac{L}{G}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5}$；

能力因子 $C_G=u_{max}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}\right)^{0.5}$

式中 L，G——分别为液、气相质量流量，kg/s；

u_{max}——允许的空塔气速，m/s；

ρ_V，ρ_L——分别为气、液相密度，kg/m^3；

$$C_L=u_L\left(\frac{\rho_L}{\rho_L-\rho_V}\right)^{0.5}$$

u_L——液体喷淋密度，$m^3/(m^2 \cdot s)$。

其它各型 Mellapak 的通量可由其与 Mellapak 250Y 的相对大小通过换算系数 K（表 4-82）求得

$$C_G=KC_{G,250Y}$$

表 4-82 Mellapak 填料系列的 K 值

填料型号	125X	125Y	250X	250Y	350X	350Y	500X	500Y
K	1.5	1.25	1.25	1.0	1.1	0.85	1.0	0.7

以上数据适用于黏度小于 2mPa·s，分子量 60～150，压力小于 0.2MPa 的场合。

文献［130］以空气水系统测定了国产孔板波纹填料 250Y 的液泛速度 u_f，以 Bain-Hougen 式(4-235) 关联得出其常数 $A=0.291$，计算值与实测值的最大偏差为 4%。

也可用 4.13.5 中所述的 Billet 模型与 SRP-Ⅱ模型计算孔板波纹填料的泛点气速。

② 压降。Kister 等将规整填料的流体力学数据按通用关联图的形式加以整理[131]，见图 4-237。

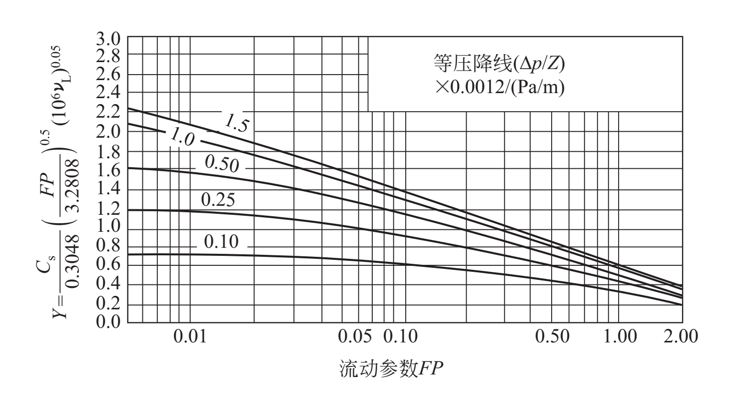


图 4-237 规整填料压降通用关联

图 4-237 中横坐标为流动参数 FP，纵坐标 Y 为通量参数，图中标出 5 条等压线。

$$Y=\frac{C_G}{0.3048}\left(\frac{\phi_p}{3.281}\right)^{0.5}(10^6\nu_L)^{0.05} \tag{4-248}$$

式中 ν_L——液体运动黏度，m^2/s；

ϕ_p——填料因子，m^{-1}，见表 4-83。

图 4-237 所得数据与实验值的误差绝大多数均在±15%范围内。

表 4-83 规整填料的填料因子 ϕ_p

填　　料	型号	填料因子/m⁻¹	填　　料	型号	填料因子/m⁻¹
Sulzer's Mellapak（金属）	125Y	3.2808×10	Koch's Flexipac	1	3.2808×30
	250Y	3.2808×20		2	3.2808×13
	350Y	3.2808×23		3	3.2808×8
	500Y	3.2808×34		4	3.2808×6
Sulzer's Mellapak（塑料）	250Y	3.2808×22	Koch's Flexeramic	28	3.2808×40
Glitsch's Gempak	4A	3.2808×32		48	3.2808×24
	3A	3.2808×21		88	3.2808×15
	2A	3.2808×16	Montz B-1	300	3.2808×33
	1.5A	3.2808×12		250	3.2808×20
	1A	3.2808×9	Intalox structured	1T	3.2808×20
	0.5A	3.2808×6		2T	3.2808×17
Koch-Sulzer（丝网）	CY	3.2808×70		3T	3.2808×13
	BX	3.2808×21	Jaeger Macpac		3.2808×2

文献［130］用空气-水体系测定了国产板波纹填料 250Y 的压降，以式(4-249)、式(4-250）关联。

干填料压降 $\Delta p_d = 802F^{1.72}$ (4-249)

湿填料压降 $\Delta p = 72.38\times10^{4.46\times10^{-3}U_L} F^{(1.72+3.8\times10^{-3}U_L)}$ (4-250)

式中 F——气体动能因子，$F=u\cdot\rho_V^{0.5}$；

Δp——压降，Pa/m。

也可用 Billet，SRP-Ⅱ模型计算。

（3）传质性能

① 通用模型。规整填料的传质通用模型有 Billet 及 SRP-Ⅱ模型[79~82]等，详细论述见 1.3 节。

② 实验数据。Sulzer 公司提供了氯苯-乙苯及顺/反十氢萘体系精馏时每米填料的理论级数（$1/HETP$）与气体动能因子 F 的关系图（图 4-238～图 4-241）。精馏研究公司（FRI）用

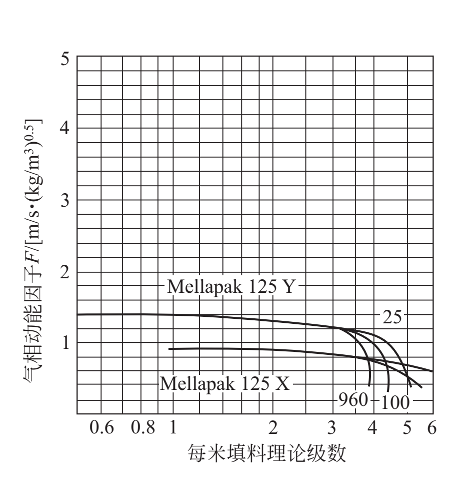


图 4-238 Mellapak 125 填料的理论级数

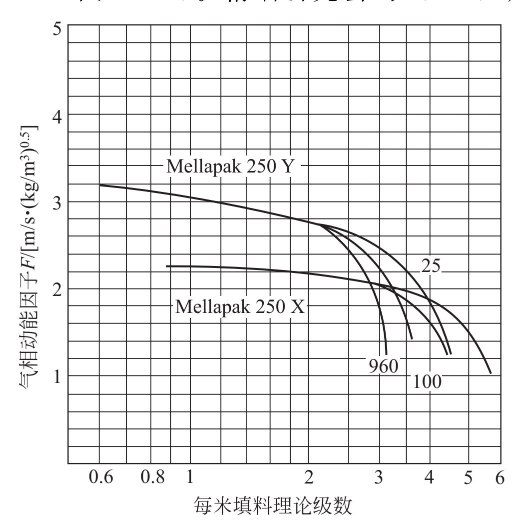


图 4-239 Mellapak250 填料的理论级数

正丁烷-异丁烷等精馏体系，测定了 250Y 填料在不同压力下的 *HETP*，见图 4-242～图 4-246。

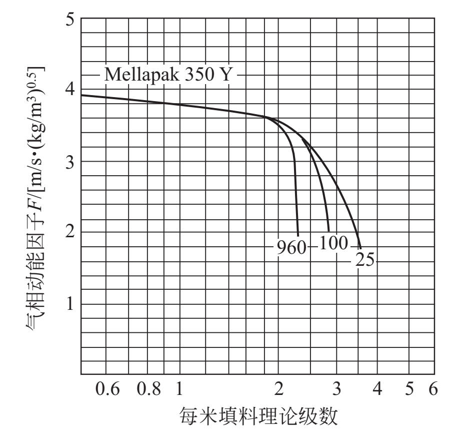


图 4-240　Mellapak 350Y 填料的理论级数

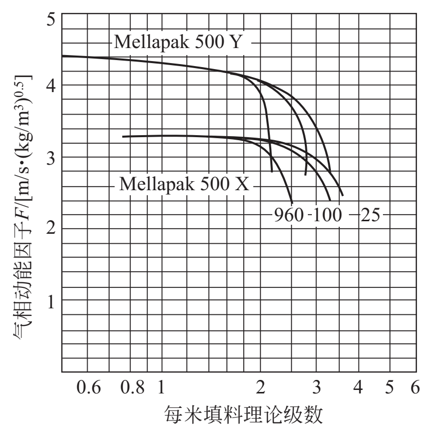


图 4-241　Mellapak 500 填料的理论级数

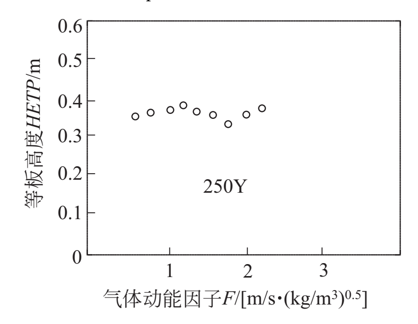


图 4-242　4.14×10^5 Pa 时填料的等板高度[30]

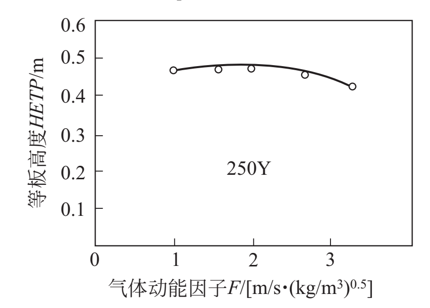


图 4-243　0.33×10^5 Pa 时填料的等板高度

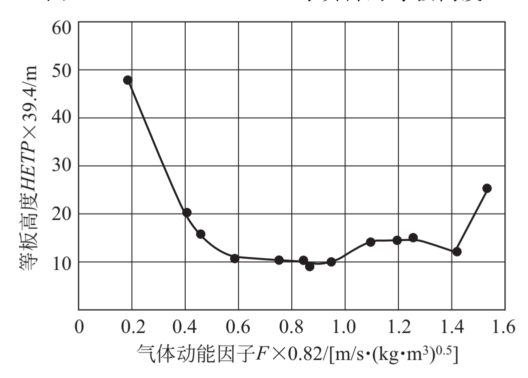


图 4-244　1138kPa 时填料的等板高度

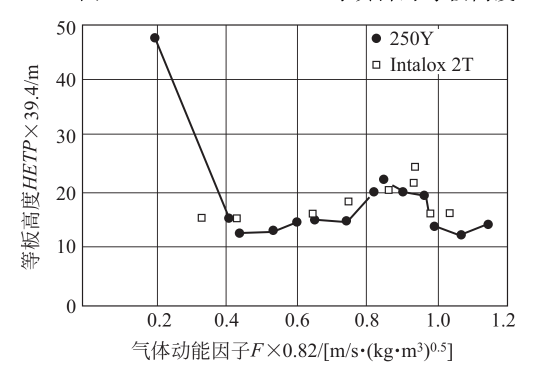


图 4-245　2068kPa 时 250Y 与 Intalox 2T 填料的等板高度

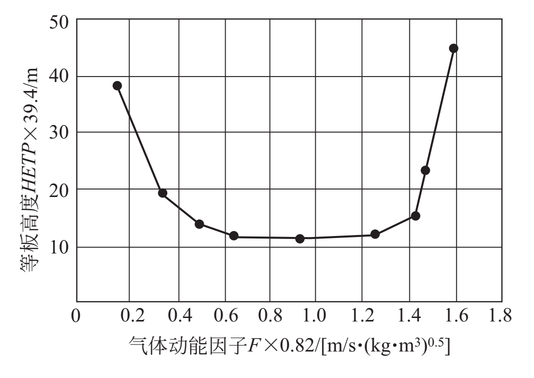


图 4-246　689kPa 时填料的等板高度

表 4-84 Mellapak 填料的部分性能

填料规格	每米填料理论级数/m^{-1}	气相动能因子 F /[m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$]	填料规格	每米填料理论级数/m^{-1}	气相动能因子 F /[m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$]
125X	0.9	3.5～5	250Y	2.5～2.8	2.5～3.5
125Y	1.2	3.5～4.5	350Y	3.5～4	2～2.5
170X	1.2	3.5～4.5	500X	3.1	2～3
170Y	1.8～2	3～4	500Y	4.2	.5～2.5
250X	2	3～4	750Y	4.8～5.5	1.2～1.8

文献［120］总结了各种 Mellapak 填料的性能，见表 4-84。

国内，上海化工研究院对国内生产的 SM-250，SM-450 孔板波纹填料，在 ϕ100、ϕ300mm 的精馏塔中，用正庚烷-甲基环己烷和顺-反十氢萘体系进行了传质特性的测定[75]，其结果见图 4-247、图 4-248。

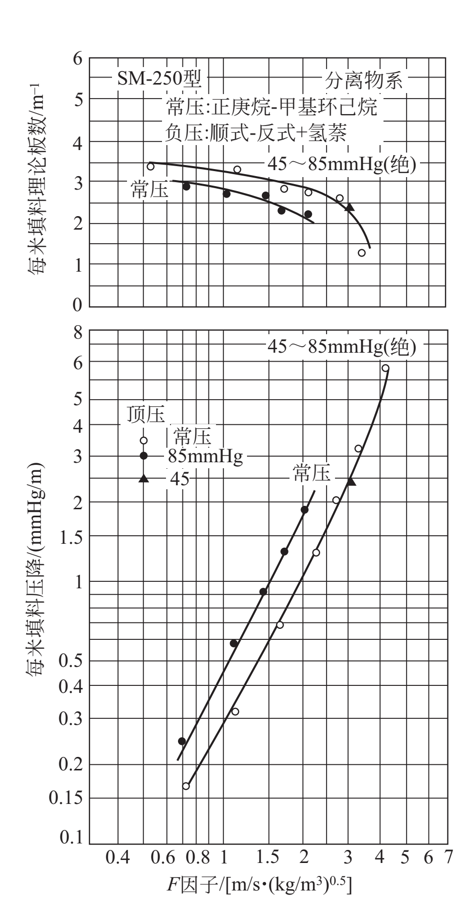


图 4-247 250 型孔板波纹填料的性能

（试验塔直径 300mm，填料高度 5.25m）

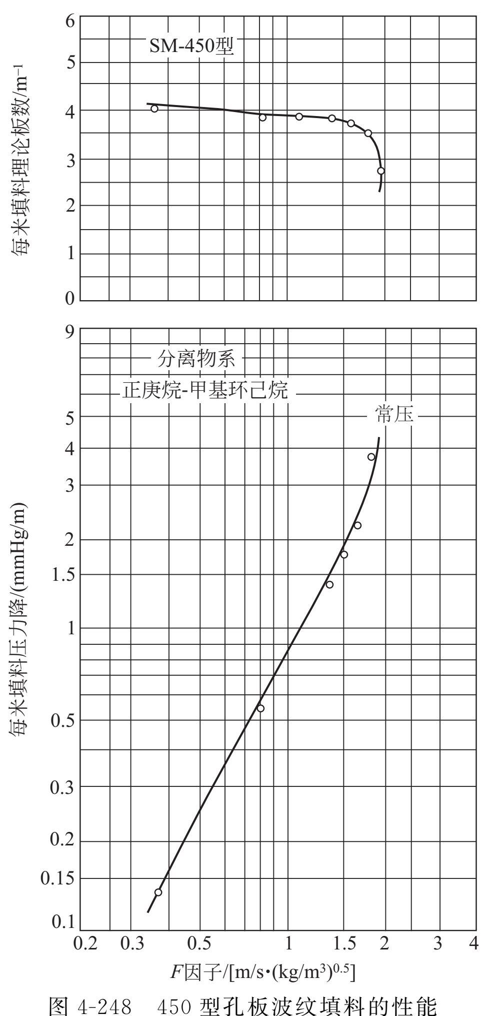


图 4-248 450 型孔板波纹填料的性能

（试验塔直径 100mm，填料高度 7m）

【例 4-3】 某常压精馏塔，气体质量流量 G＝90375.7kg/h，液量 L＝57000kg/h，ρ_V＝4.3kg/m^3，ρ_L＝672.2kg/m^3，μ_L＝0.195mPa·s，所需理论级数 N_t＝12，试设计该塔。

解 采用 250Y 孔板波纹填料

（1）塔径确定

流动参数 $$FP=\frac{L}{G}\sqrt{\rho_V/\rho_L}=0.05056$$

① 按图 4-233 $C_G \doteq 0.103\text{m/s}$

$$u_{max}=C_G\left(\frac{\rho_L-\rho_V}{\rho_V}\right)^{0.5}=1.28\text{m/s}$$

② 按图 4-234 $C_G=0.098$ $u_{max}=1.22\text{m/s}$

③ 按图 4-235 $C_G=0.1$ $u_{max}=1.24\text{m/s}$

④ 按图 4-236 求 C_L 需试差，设按以上诸式

$u=0.8\times1.24\doteq1\text{m/s}$，塔截面 $A=\frac{90375.7}{3600\times4.32\times1}=5.8\text{m}^2$，$u_L=\frac{57000/672.2}{5.8\times3600}=4.06\times10^{-3}$，$C_L=u_L\sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_L-\rho_V}}=4.074\times10^{-3}$，$C_L^{0.5}=6.38\times10^{-2}$，查得 $C_G^{0.5}=0.35$，$C_G=0.1225$，$u_{max}=1.52\text{m/s}$，$u=0.7\times1.52=1.07\text{m/s}$，$A=\frac{90375.7}{4.32\times3600\times1.07}=5.42\text{m}^2$，试算得 $C_G=0.119$，$u_{max}=1.48\text{m/s}$。

此值高于图 4-233～图 4-235 所计算之值，因图 4-235 是以压降 1200Pa/m 为液泛点标准，而图 4-233～图 4-235 以 1000Pa/m 为标准，故按图 4-236 所算出的结果应略高。

⑤ 按Bain-Hougen 式计算

$$\lg\left(\frac{u_f}{g}\frac{a}{\varepsilon^3}\frac{\rho_V}{\rho_L}\mu^{0.2}\right)=0.291-1.75\left(\frac{L}{G}\right)^{0.25}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.125}$$

$$=0.291-1.75\left(\frac{57000}{90375.7}\right)^{0.25}\left(\frac{4.32}{672.2}\right)^{0.125}$$

$$=-0.5388$$

$$u_f=\left(10^{-0.5388}\times\frac{9.81}{0.195^{0.2}}\times\frac{0.97^3}{250}\times\frac{672.2}{4.32}\right)^{0.5}\text{m/s}=1.495\text{m/s}$$

⑥ 按Kister 关联图（图 4-237）

按泛点压降 1200Pa/m 计算，$F_\rho=0.05$ 时查图 4-237 得 $Y=\frac{C_G}{0.3048}\left(\frac{\phi_P}{3.281}\right)^{0.5}(10^6\nu_L)^{0.05}=1.6$

$$\mu_L=0.195\text{mPa·s},\rho_L=672.7,\nu_L=\frac{0.195}{672.2}\times10^{-3}\text{m/s}=0.29\times10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$$

$$C_G=1.6\times0.3048\div20^{0.5}\div0.29^{0.05}\text{m/s}=0.116\text{m/s}$$

$$u_{max}=1.44\text{m/s}$$

按泛点压降 1000Pa/m 计算 $Y=1.55$

$$C_G=0.112\text{m/s},\ u_{max}=1.4\text{m/s}$$

由以上①～③看来图 4-233～图 4-235 所得结果相差不大，$u_f=1.22\sim1.28\text{m/s}$，由④～⑥三法看来，计算 $u_f=1.4\sim1.495\text{m/s}$，这是由于确定液泛的标准不同所致。后者如取较大的安全系数则结果一致。

$$u=1.24\times0.8=1\text{m/s}$$

或 $$u=1.44\times0.7=1\text{m/s}$$

故塔径可以下式计算

$$D=\sqrt{\frac{90375.7/3600}{4.32\times\pi/4}}\text{m}=2.72\text{m}$$

圆整取 $D=2.8\text{m}$，则有更大的安全系数。

（2）填料高度的确定

按 Sulzer 公司的实验曲线

$$F=u\sqrt{\rho_V}=0.944\sqrt{4.32}=1.96$$

由图 4-239 可得每米填料 $N_T=2.7$ 级，则所需填料高 $Z=12/2.7=4.5\text{m}$，为安全起见取 $Z=5\text{m}$。

（3）压降计算

① 按Kister 关联图

$$C_G=0.944\sqrt{\frac{4.32}{672.2-4.32}}\text{m/s}=0.076\text{m/s}$$

$$Y=\frac{0.076}{0.3048}(20)^{0.5}(0.29)^{0.05}=1.05$$

查图 4-237 可得 $\Delta p=208\text{Pa/m}$。

② 按式(4-250）计算

$$\Delta p=72.38\times10^{4.46\times10^{-3}\times13.8}\times1.96^{(1.72+3.8\times10^{-3}\times13.8)}\text{Pa/m}=275\text{Pa/m}$$

$$u_L=\frac{57000}{672.2}/(0.785\times2.8^2)\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})=13.8\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$$

③ 由实验数据可得 $F=1.96$ 时 $\Delta p\approx190\text{Pa}$。

4.15.2.2 刺孔板波纹填料

（1）结构特征

在厚度 0.1mm 的不锈钢薄带上滚压出每平方厘米 70 个小刺孔，两面贯通（保留毛刺），而后将其压成波纹板，组装成盘。该填料具有某些丝网波纹填料的特性，对液体的润湿性好，而且由于毛细管作用，使液体由光面向多刺面渗透，加强了填料表面的液相湍动。

该填料传质效率高，压降低，但宜用于清洁的物料，因其毛刺对污垢颗粒有附着作用。目前该填料广泛用于分离要求较高的中小规模塔中。其几何特性等参数见表 4-85、表 4-86。

表 4-85 按峰高分类的刺孔板波纹填料

型号	峰高 /mm	波距 /mm	板厚 /mm	盘高 /mm	倾角 /(°)	开孔(正方形) /mm	孔间距 /mm	比表面积 /(m^2/m^3)	当量直径 /mm	孔隙率 /%	干填料因子/m^{-1}	密度 /(kg/m^3)
4.5	4.5	4.5	0.1	51	45	0.4×0.4	1.2	534	7.5	97	580	230
6.3	6.3	6.3	0.1	53	30	0.4×0.4	1.2	483	8.3	97	521	200
10	10	10	0.15	100	45	0.8×0.8	2.0	298	14.9	98	318.5	174
4.3	4.3	4.3	0.1	36	45	0.5×0.4	0.75	570	—	96	—	—

表 4-86 按比表面积分类的填料型号和特性参数

型　号	理论级数 /m^{-1}	孔隙率 /%	比表面积 /(m^2/m^3)	压力降 /10^6(Pa/m)	密度 /(kg/m^3)	液体喷淋密度 /[$m^3/(m^2\cdot h)$]	最大 F 因子 /[$m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$]
700Y	5～7	85	700	9.3×10^{-4}	240～280	0.2～100	1.6

续表

型　号	理论级数 /m^{-1}	孔隙率 /%	比表面积 /(m^2/m^3)	压力降 /10^6(Pa/m)	密度 /(kg/m^3)	液体喷淋密度 /[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	最大 F 因子 /[$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$]
500X	3～4	93	500	2.0×10^{-4}	170～200	0.2～100	2.1
250Y	2.5～3	97	250	3.0×10^{-4}	85～100	0.2～100	2.6

（2）流体力学性能

文献［121、132］以空气-水体系测定了 4.5 型、6.3 型和 10 型刺孔板波纹填料的泛点气速，以 Bain-Hougen 式(4-235）关联，其中常数 A、B 见表 4-87。

表 4-87　刺孔板波纹填料的泛点气数

填料型号	4.5	6.3	10
A	0.35	0.49	0.284
B	−1.75	−1.75	−1.55

文献［121，132］以 Leva 式(4-239）计算其压降，其中系数 α、β、γ 之值见表 4-88。图 4-249为几种填料压降比较。

表 4-88　刺孔板波纹填料压降系数

填料(峰高×盘高) /mm	α	$\beta\times10^3$	γ	填料(峰高×盘高) /mm	α	$\beta\times10^3$	γ
4.5×50	33.6	6.38	1.68	6.3×100	5.1	5.22	1.95
4.5×90	21.7	1.42	1.86	10×100① 载点前	34.1/9.8	4.825	2.0
6.3×50	8.68	5.10	1.96	10×100 载点后	19.3/9.8	$-22.6u_L$	$2.636+0.0896u_L$

① 10 型填料载点气速由 Bain-Hougen 式(4-235）计算，其中常数 $A=-0.4436$，$B=0.7022$。

（3）传质性能

用氨-水吸收体系进行了 4.5、6.3、10 型刺孔板波纹填料每米传质单元数的测定，并以式(4-251）回归，10 型填料每米 N_{OG}见图 4-250。

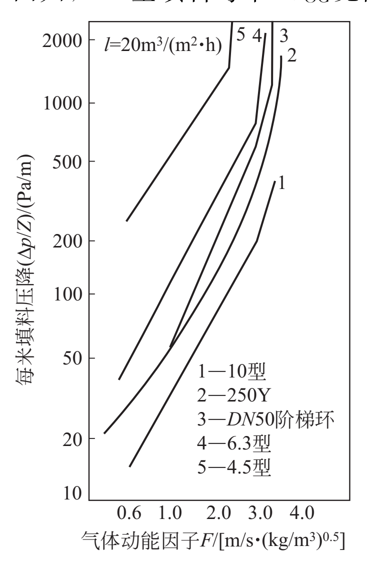


图 4-249　填料压降比较

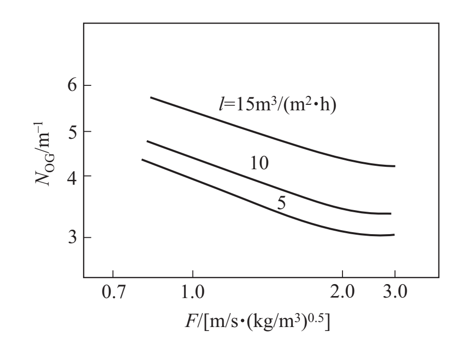


图 4-250　10 型填料性能

$$H_{oy}=(AU_L^B F^C)^{-1} \tag{4-251}$$

式(4-251) 中的系数见表 4-89。

表 4-89 式(4-251) 中的系数

型号	A	B	C
4.5	1.273	0.64	0.199
6.3	1.946	0.50	−0.31

用氧解吸方法测定 10 型刺孔板波纹填料每米传质单元数(N_{OL}/m)，结果见图 4-251[132]。

由图 4-251 可见，在较低喷淋密度下，10 型刺孔板波纹填料的传质性能高出 250Y 孔板波纹填料很多，而高喷淋密度下二者相近。这说明刺孔板波纹填料在低液量时，表面润湿充分，传质效果较好。

在 ϕ100 蒸馏塔中用甲基环己烷-甲苯和酒精-水体系，测定了刺孔板波纹填料的传质性能。见图 4-252、文献 [75]，图 4-253、文献 [132]。

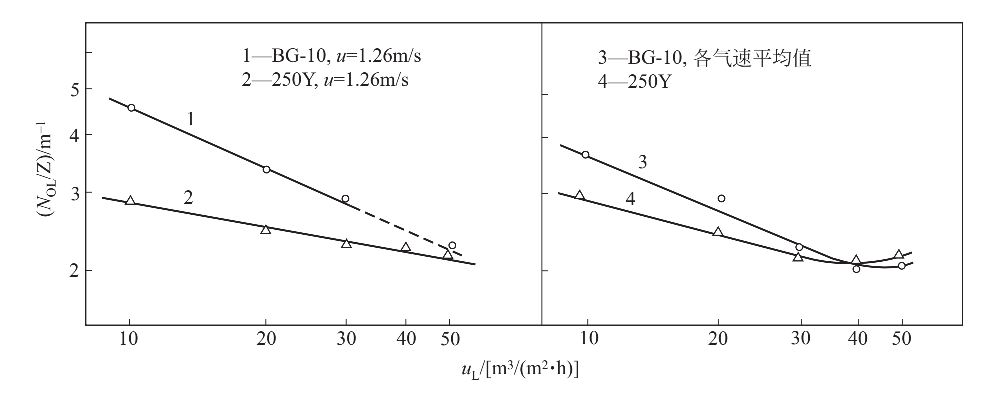


图 4-251 BG-10 与 250Y 填料的传质性能比较

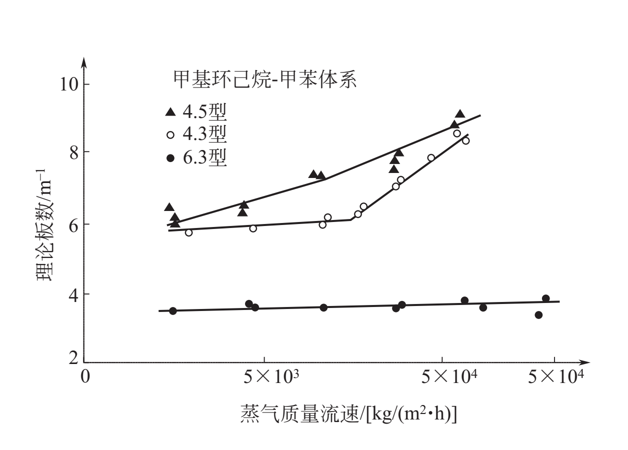


图 4-252 刺孔板波纹填料的传质性能

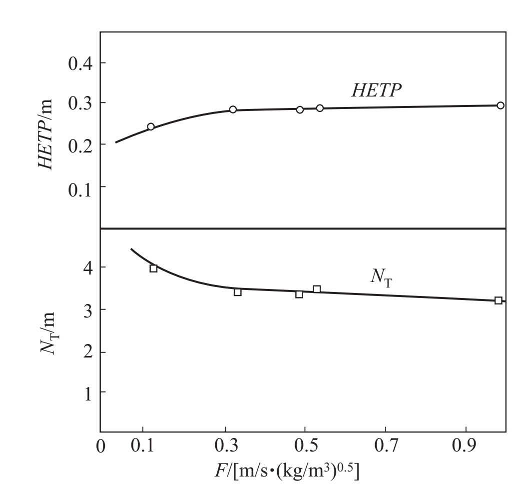


图 4-253 BG-10 型填料酒精-水精馏的传质效率

4.15.2.3 Gempak 填料

Gempak 填料也是垂直板波纹填料的一种，它同 Mellapak 填料的主要区别在于表面结构，但性能基本相似，目前，Gempak 填料在国内已有生产。

(1) 结构特征

Gempak 填料金属板片厚 0.1～0.15mm，板上均布 ϕ4.5mm 小孔，开孔率约为 10%。板片上切有长约 5mm 的窄缝，间距约 2mm，两排窄缝的间距 2～3mm，缝宽约 0.5mm，上下两排缝间的板片左右倾斜，以便增加填料表面对液体的润湿性并迫使液体不断渗透过板面至另一侧，以加强液体的混合与湍动，但此微小缝隙易被微小颗粒所堵塞。

（2）几何参数

见表 4-90。

（3）流体力学性能

Gempak 填料系列的泛点负荷因子 C_G 与液体喷淋密度的关系见图 4-254[70]。Gempak 的压降见图4-255～图 4-257。用 SRP-Ⅱ模型计算结果与实验值的对比见图 4-258[133]。

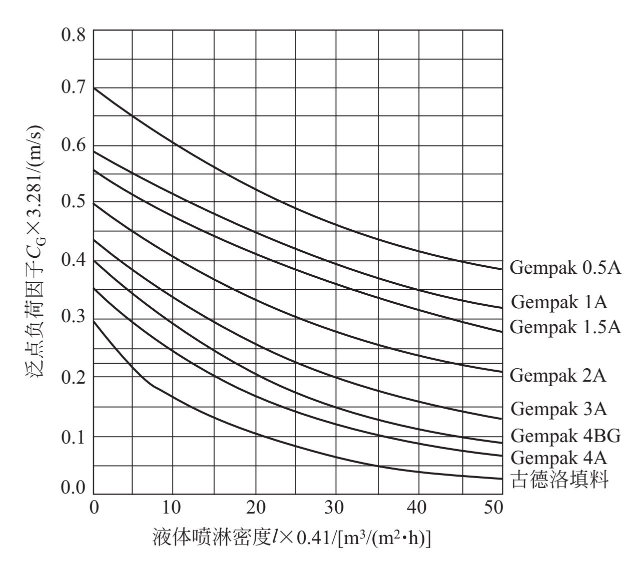


图 4-254　Gempak 填料的泛点负荷因子

表 4-90　Gempak 填料的几何参数

型　号	峰高/mm	波倾角/(°)	比表面积/(m²/m³)	空隙率/%	堆密度/(kg/m³)
1A	25.4	45	114.83	约 98.5	81
1.5A	18.0	45	160.11	约 98.5	76
2A	12.7	45	219.8	约 98.5	110
2.5A	10.8	45	250.0	约 98.0	127
3A	9.5	45	299.87	约 98.5	115
4A	5.5	45	453.09	约 97.5	184

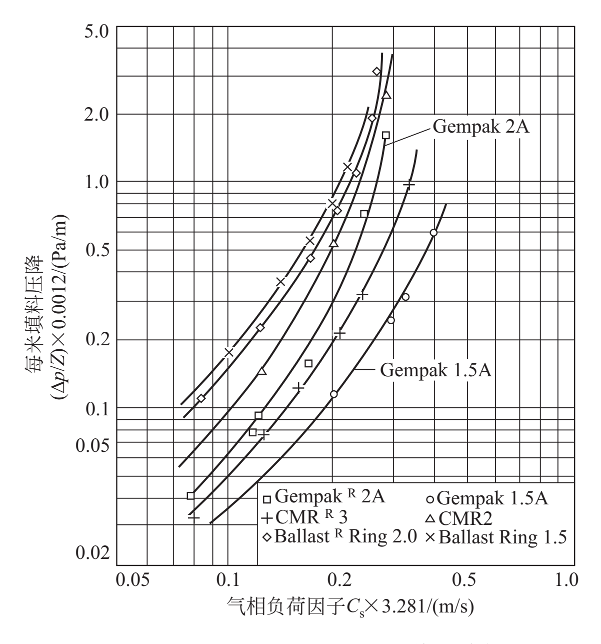


图 4-255　Gempak 1.5A、2A 及其它填料的压降比较（Ballast ring 即鲍尔环）

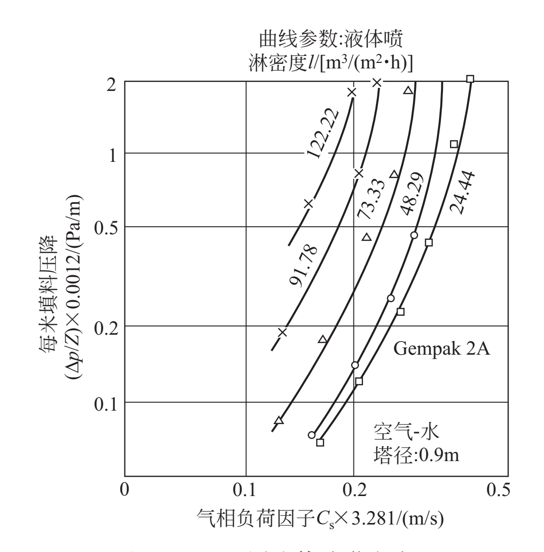


图 4-256　不同液体喷淋密度下 Gempak 2A 型填料的压降

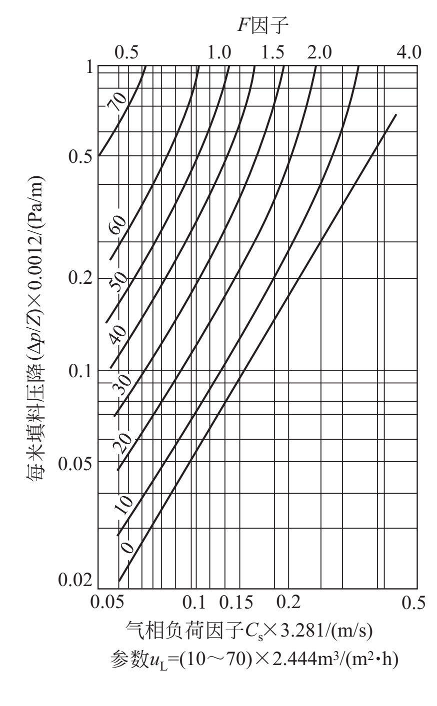


图 4-257 Gempak 3A 填料压降

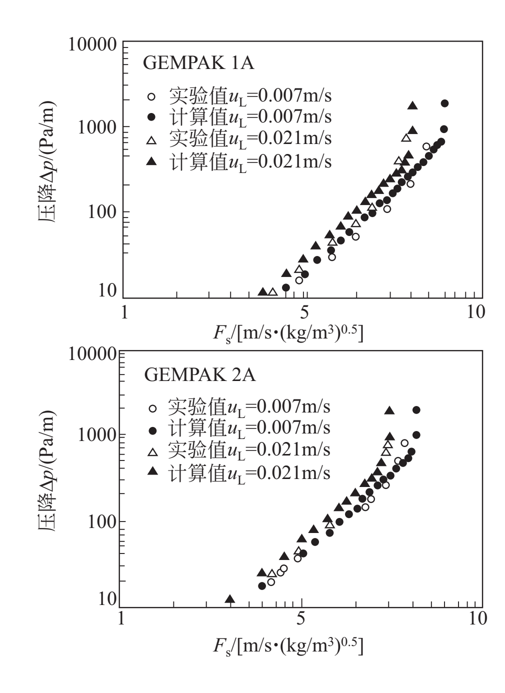


图 4-258 Gempak 压降与 SRP-Ⅱ模型计算值的比较

(4) 传质性能

Glitsch 公司所提供的传质性能数据见图 4-259、图 4-260，一般设计范围见表 4-91。用 SRP-Ⅱ模型计算其 $HETP$ 的结果[133]与实验值的比较见图 4-261。

表 4-91 Gempak 性能范围

型 号	C 因子/(m/s)	$HETP$/m	型 号	C 因子/(m/s)	$HETP$/m
1A	0.076～0.116	0.6～0.76	3A	0.018～0.092	0.30～0.38
1.5A	0.055～0.106	0.46～0.61	4A	0.012～0.070	0.2～0.30
2A	0.037～0.092	0.36～0.50			

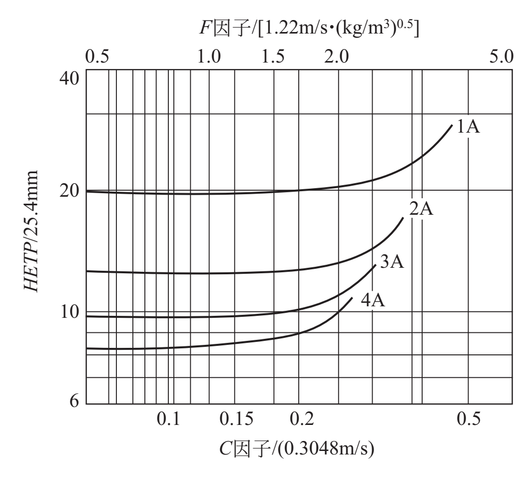


图 4-259 Gempak 填料传质性能

试验体系：邻-对二甲苯，乙苯-苯乙烯，丙酮-水；填料高 3.05m；压力 200mmHg

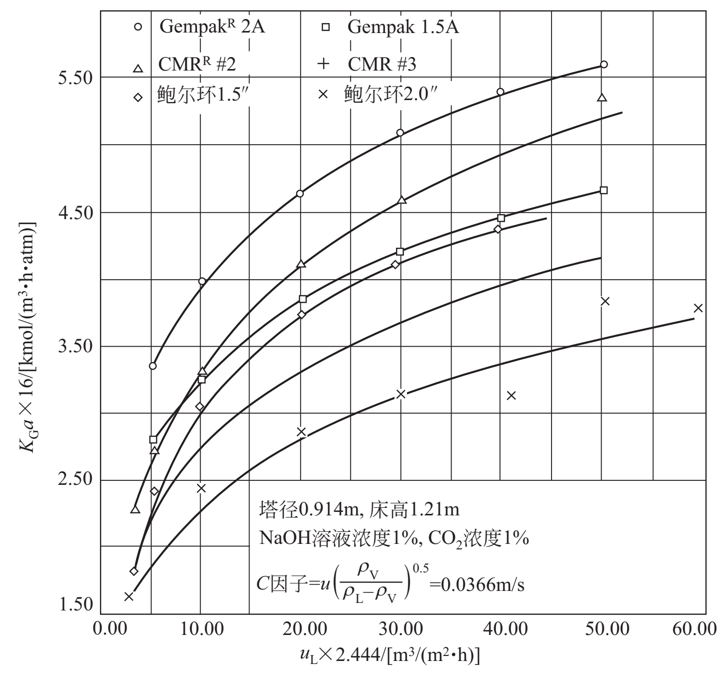


图 4-260 Gempak 2A、1.5A 与其它填料体积传质系数的比较

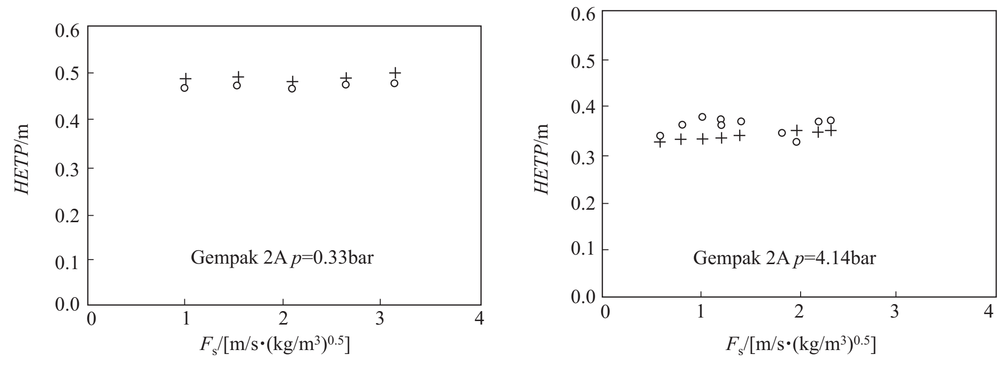


图 4-261 Gempak 2A 填料 *HETP* 实验值与计算值

环己烷-正庚烷；全回流；＋计算值；○实验值

4.15.2.4 Intalox 规整填料

（1）结构特征

为特殊结构的波纹填料，隔一定长度后，波峰与波谷交错，其间形成菱形通道，以利气液的横向混合，金属板表面压有特殊的纹理，故有较大的传质表面积，见图 4-262。

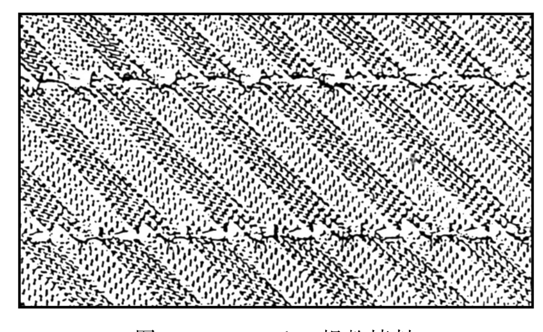


图 4-262 Intalox 规整填料

（2）几何参数

Intalox 规整填料有 1T、2T、3T、4T、5T 等规格，其中 2T 较常见，其几何参数见表 4-92。

表 4-92　Intalox 2T 规整填料的几何参数

波峰高/mm	波纹斜边长/mm	波倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)
10.4	22.3	45	220	97	—

（3）流体力学性能[71]

金属 Intalox 规整填料的通量与压降见图 4-263～图 4-265，用 SRP-Ⅱ模型计算 Intalox 2T 填料的压降结果与实验值的对比见图4-266[133]。

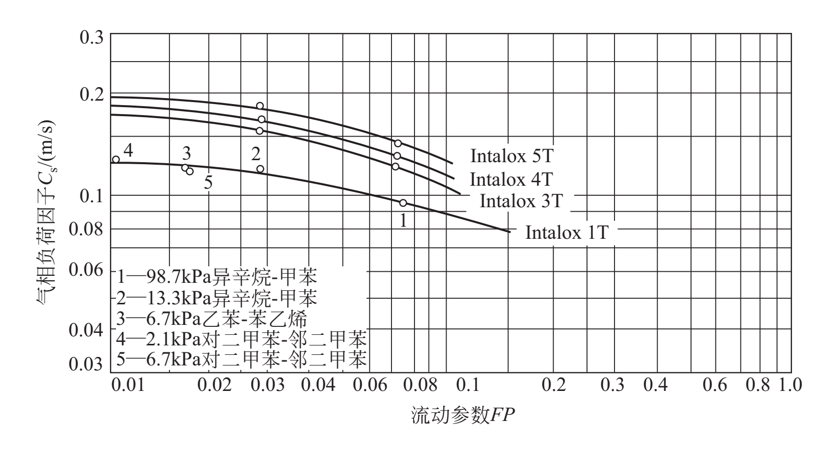


图 4-263　Intalox 1T 通量与 F 因子的关系

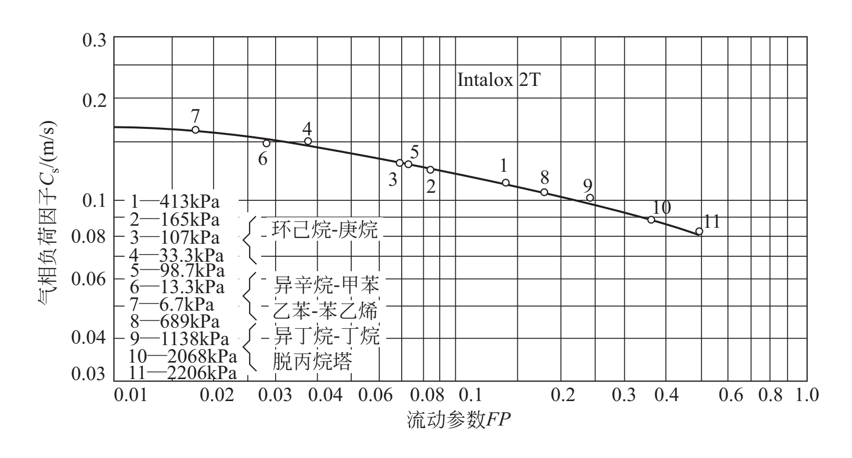


图 4-264　Intalox 2T 通量与 F 因子的关系

（4）传质性能

Intalox 填料的传质性能见图 4-267～图 4-270，用 SRP-Ⅱ模型所得计算结果与实验值的比较见图 4-271[133]。

4.15.3　非金属板波纹填料

4.15.3.1　塑料板波纹填料

（1）塑料板波纹填料的特点与应用场合

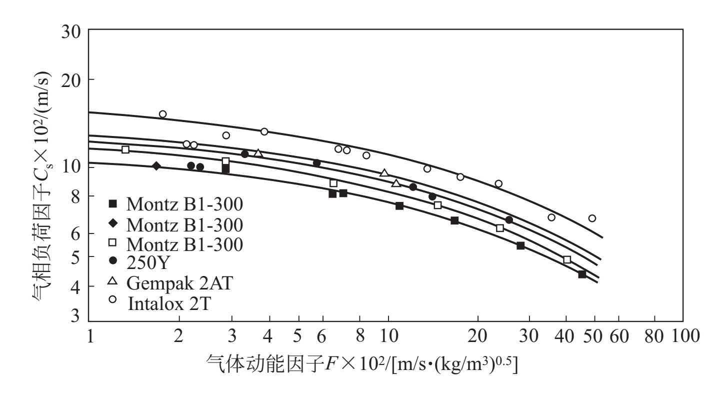


图 4-265　几种填料的通量比较

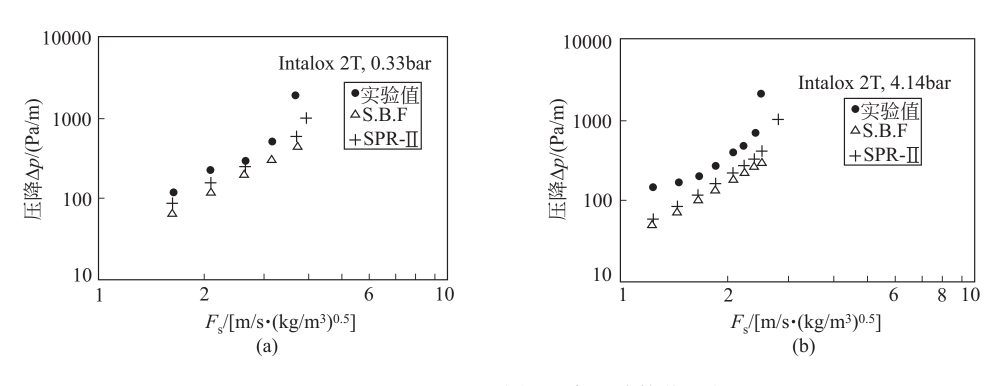


图 4-266　Intalox 2T 填料压降与计算值比较

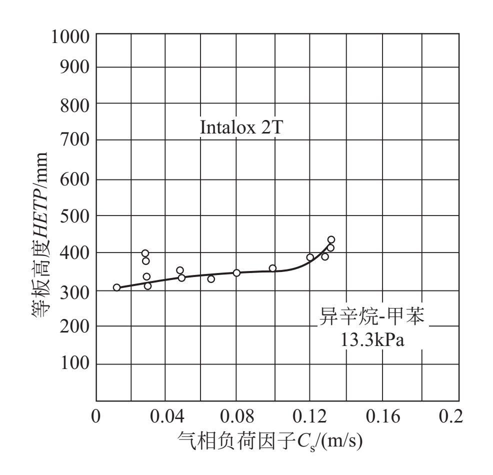


图 4-267　Intalox 2T 传质性能

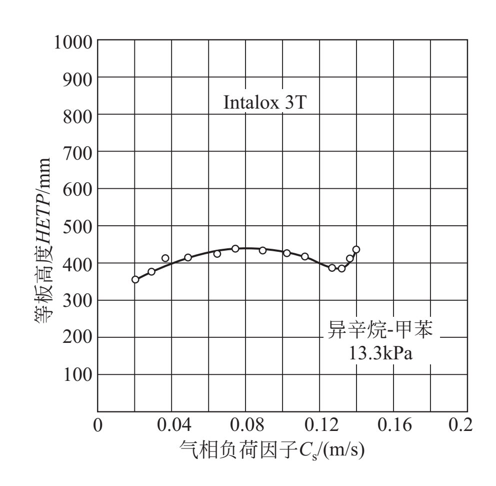


图 4-268　Intalox 3T 传质性能

① 工艺性能稍逊于金属板波纹填料。因其厚度稍大，容隙率稍低，故相同规格（比表面积）的通量略低。又因对液体的浸润性较差（如聚丙烯类材质对水溶液的润湿性差），故传质效率略低。

② 堆密度低于金属填料。

③ 价格较低。

④ 耐腐蚀性好。

⑤ 不耐高温。一般用聚丙烯塑料，耐用温度低于 100℃，玻璃纤维增强的聚丙烯可略高（<120℃）。

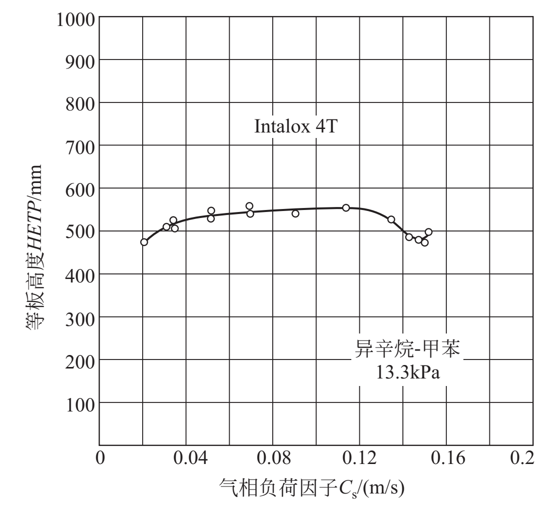


图 4-269　Intalox 4T 传质性能

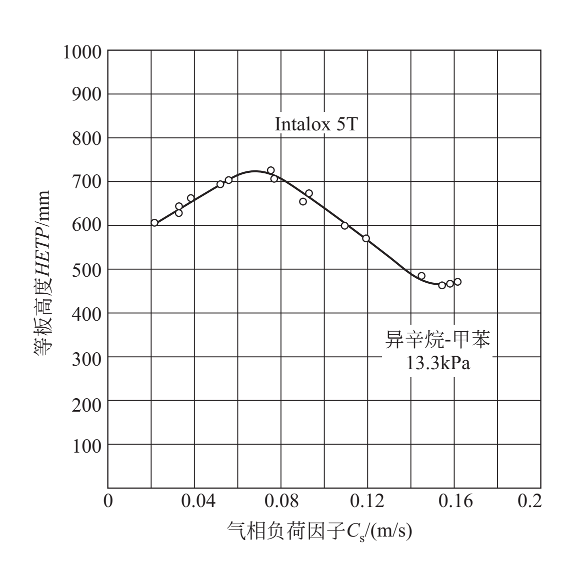
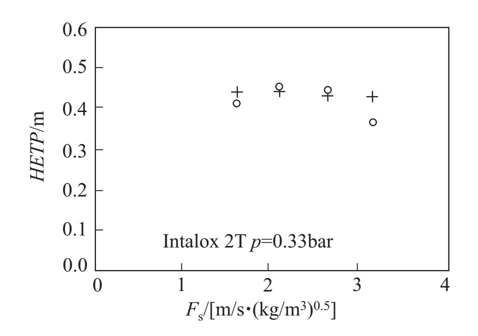


图 4-270　Intalox 5T 传质性能



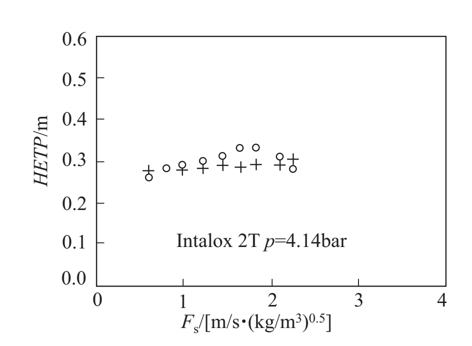


图 4-271　Intalox 2T 填料 *HETP* 实验值与计算值比较

环己烷-正庚烷；全回流；○实测值；＋计算值

⑥ 易老化。

故塑料板波纹填料一般用于温度略低的吸收、气体净化、水冷却等操作，近年来在化肥、环保、冶金工业中多有应用。

(2) 几何特性

塑料板波纹填料与金属板波纹填料的形状相同，唯厚度稍大（≥0.5mm）。

(3) 流体力学性能

在 ϕ250mm、500mm 塔中对塑料板波纹填料用空气-水体系进行了流体力学实验并与 *Dg*50 鲍尔环进行了对比，数据表明 250Y 塑板波纹填料的通量可提高 50%，压降仅为鲍尔环的 1/2[71]。其规格与性能见表 4-93。

表 4-93　塑料板波纹填料的规格与性能

型　号	比表面积 /(m²/m³)	空隙率 /%	堆密度 /(kg/m³)	液体负荷 /[m³/(m²·h)]	最大 F 因子 /[m/s·(kg/m³)$^{0.5}$]	理论板数 /m^{-1}
125Y	125	98.5	37.5	0.2～100	3	1～2
250Y	250	97	75	0.2～100	2.6	2～2.5
350Y	350	95	105	0.2～100	2.0	3.5～4
500Y	500	93	150	0.2～100	1.8	4～4.5

续表

型号	比表面积 /(m^2/m^3)	空隙率 /%	堆密度 /(kg/m^3)	液体负荷 /[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	最大 F 因子 /[$m/s \cdot (kg/m^3)^{0.5}$]	理论板数 /m^{-1}
125X	125	98.5	37.5	0.2～100	3.5	0.8～0.9
250X	250	97	75	0.2～100	2.8	1.5～2
350X	350	95	105	0.2～100	2.2	2.3～2.8
500X	500	93	150	0.2～100	2.0	2.8～3.2
10X	270	91.8	66.6			

250Y 塑料板波纹填料的干填料压降与气体动能因子 F 有关

$$\Delta p_{d}=41.0F^{1.5339} \tag{4-252}$$

湿填料压降与 F 因子及喷淋密度 u_L [$m^3/(m^2 \cdot h)$] 的关系为

$$\Delta p=21.4\times 10^{8.476\times 10^{-3}u_L}F^{2.0768+7.977\times 10^{-3}u_L} \tag{4-253}$$

250Y 塑料板波纹填料的液泛气速 u_f 可用 Bain-Hougen 式（4-253）计算，其中系数 $A=0.291$，$B=-1.563$，Sulzer 公司提供的压降曲线见图 4-272。

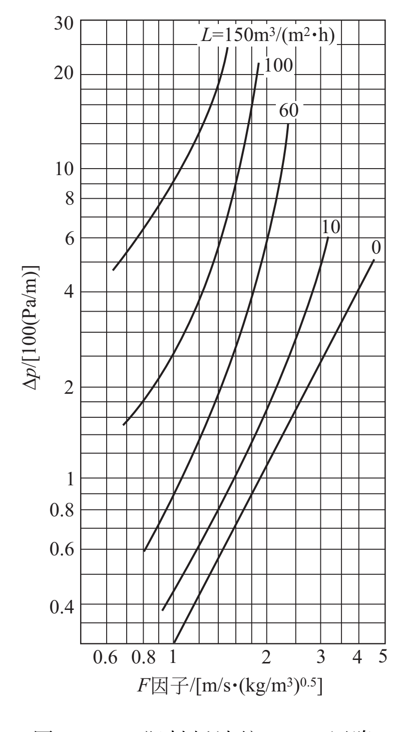


图 4-272　塑料板波纹 250Y 压降

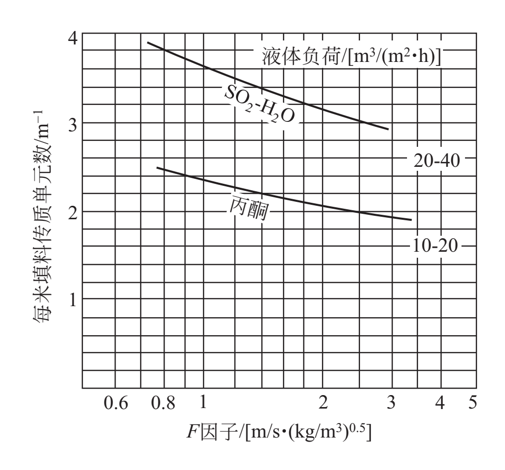


图 4-273　塑料 250Y 传质性能

（4）传质性能

图 4-273 为 Sulzer 公司提供的用于 SO_2、丙酮蒸气吸收的传质性能[134]。其传质单元高度较 Dg50mm 鲍尔环低 50%。

用氧解吸实验测得其 25℃时的传质单元高度见表 4-94[71]。

4.15.3.2　陶瓷板波纹填料

Sulzer 公司于 1977 年开发了陶瓷板波纹填料（Kerapak），结构类似于 BX（500X）型金属丝网波纹填料，1988 年又推出类似于孔板波纹填料的 Melladur。我国也于 20 世纪 80 年代开发出薄壁陶瓷板波纹填料，SK，TCP-1，PAC 等，其性能已接近或超过了国外[135,136]。

表 4-94　传质单元高度

u_L/[m^3/(m^2·h)]	$H_{L25℃}$/m	u_L/[m^3/(m^2·h)]	$H_{L25℃}$/m
20	0.187	60	0.263
40	0.225	80	0.282

（1）陶瓷板波纹填料的特点与应用场合

① 良好的耐腐蚀性、耐热性。故可应用于高温、腐蚀性介质的精馏等过程。但普通陶瓷不耐强碱。

② 良好的液体浸润性，因瓷质填料为多孔结构，对高表面张力的物系（如水）也有很好的浸润性，故其传质性能和相同比表面积的丝网填料相仿。其最小液体喷淋密度可达 0.2m^3/(m^2·h)。

③ 陶瓷的强度较金属差，故填料的壁厚较大，1.1～1.5mm（目前已有壁厚小于 1mm 的高强度陶瓷），故其空隙率低于同规格的金属板波纹填料，因而其压降较大，持液量较大，容许气速较低。

④ 陶瓷质脆，在安装、操作过程中易碎，碎片堵塞填料孔道，严重影响其性能。

⑤ 通常塔径＜450mm 时，填料制成整块盘状，塔径＞450mm 时，则分块制作，塔内拼装成盘状，直径略小于塔径。安装时填料与塔壁之间以玻璃纤维、石棉或氟塑料堵塞，以避免壁流以及填料与塔壁的碰撞和磨损。

（2）几何特性

见表 4-95、表 4-96。

表 4-95　陶瓷板波纹填料几何参数

型　号	壁厚/mm	比表面积/(m^2/m^3)	当量直径/mm	波倾角/(°)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)	抗压强度/Pa	盘高/mm	备注
470 型	1.2	470	约 6	30	71.5	711	＞2M		SK
400 型	约 1.5	400		45	70	707			TCP
450 型	约 0.8	450	约 6	30	约 75	550	＞2M	170	Kerapak

表 4-96　主要轻质陶瓷填料的性能[136]

型　　号	比表面积/(m^2/m^3)	波倾角/(°)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)	抗压强度/(N/cm^2)
PAC125X	125	30	90	250	＞250
PAC250Y	250	45	85	300	＞250
PAC350Y	350	45	80	350	＞250

高硅瓷质波纹填料和抗氯碱瓷质波纹填料的主要类型有：250Y、350Y、450Y。

（3）流体力学和传质性能[137]

有关陶瓷波纹填料的性能见图 4-274～图 4-276 和表 4-97、表 4-98。

表 4-97　400 型填料的性能

操作压力/MPa	F 因子/[m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$]	等板高度/mm	压　降/(Pa/m)	液相负荷/[m^3/(m^2·h)]
常压	0.35～1.2	200	90～800	2.5～9.6
0.88	0.35～1.2	230	90～900	2.5～8.0
0.613	0.35～1.2	300	90～700	2.5～7.7

PAC 轻质陶瓷波纹填料主要性能见表 4-98。

表 4-98　轻质陶瓷填料主要性能

型　号	F 因子/[m/s·(kg/m³)$^{0.5}$]	压降/Pa	理论级数 n_t/m^{-1}
125X	3.5	146.7～160.0	1～1.8
250Y	2.5～3.5	26.7～133.34	2.3～2.7
350Y	2.0～2.5	53.3～120.0	3～4

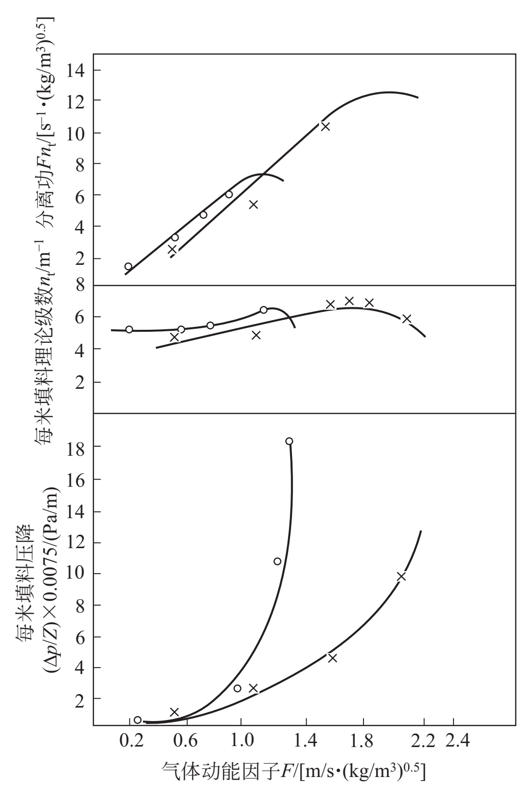


图 4-274　SK470 型填料性能

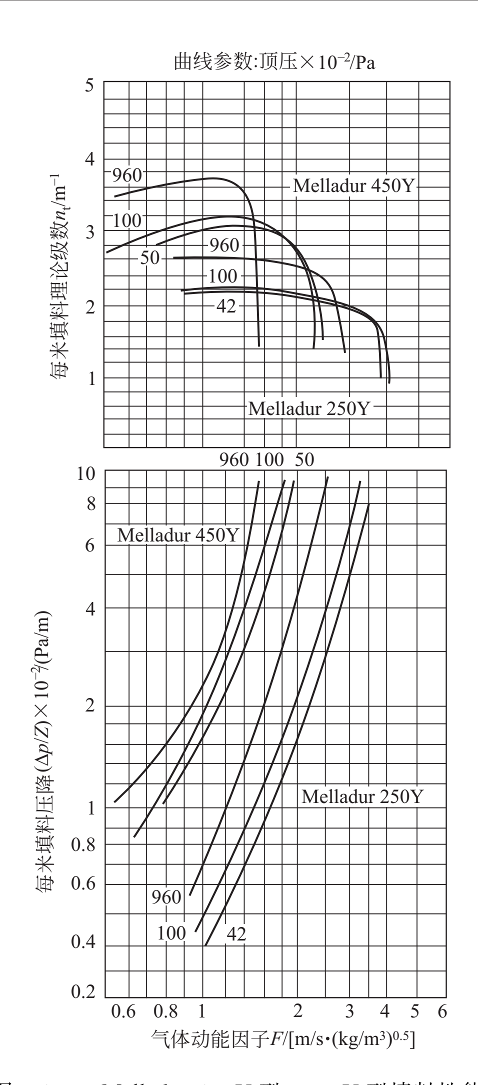


图 4-275　Melladur 250Y 型、450Y 型填料性能

由以上数据可见，陶瓷波纹（特别是轻质高强类）具有通量较大、效率高、造价低、耐腐蚀耐高温、操作弹性大、放大效应不明显等优点。我国陶瓷资源丰富、技术精湛，发展薄壁高强度陶瓷波纹填料，将有其广阔的前景。

4.15.4　网状波纹填料

4.15.4.1　概述

网状波纹填料按材料可分为：金属丝网；塑料丝网；碳纤维。按网的结构可分为：丝网；板网。

其外形同金属板波纹填料，见图 4-232 及行业标准 HG/T 21559.1—95。

丝网波纹填料的主要几何参数如下。

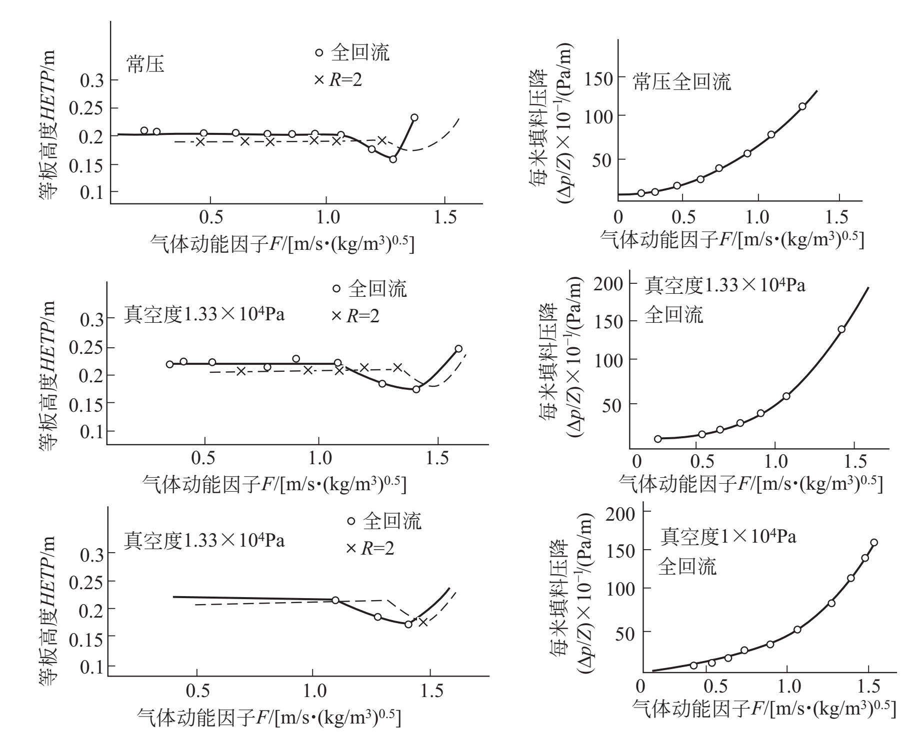


图 4-276　400 型填料性能

① 丝径与目数。国外不锈钢丝直径一般为 0.16mm，织成 80 目网（25.4mm 长度内有丝 80 根）；国内丝径一般为 0.1～0.25mm，织成 80～40 目网。丝径细、目数多，传质效率高，但成本亦高。

② 丝网厚度。由丝径决定，一般厚 0.1～0.25mm。

③峰高和峰距。一般取峰距为峰高的 2 倍左右，峰高决定了波纹填料的比表面积、空隙率与堆密度。

④ 齿形及齿顶角。为等腰三角形，推荐齿顶角为 75°～90°。

⑤ 波纹倾角。波纹对塔轴线的倾角一般为 30°（X 型）、45°（Y 型）两种。

⑥ 开孔。为促进气液在波纹片两侧的横向混合，有些填料在网片上冲有 ϕ4～5mm 小孔，开孔率 5.6%～18.4%。

⑦ 板片高。由填料盘高决定，通常为 40～300mm，取决于塔径。

⑧ 网状波纹填料在塔内的组装。上下两层填料波纹片以 90°相交，以利气液分布、混合。对小型塔，填料盘周围要有带翻边的箍，以防止壁流和串气。填料盘的外径较塔内径小 1～5mm。

4.15.4.2　网状填料的特点与应用场合

① 分离性能优越，液体在网表面形成稳定薄膜，表面润湿率高、气液分布良好、持液量小、传质效率高，流体阻力小、通量较大、操作弹性大、放大效应小，适用于精密精馏、高真空精馏、对难分离物料与热敏性物料的分离尤为适用。

② 价格昂贵、成本较高，一般用于小直径塔。

③ 网丝直径细、材料薄，除碳纤维外，不耐腐蚀。

④ 易堵塞、不易清洗，适用于清洁物料，并应有适当的过滤装置。

4.15.4.3 金属丝网填料

(1) 几何性能

金属丝网波纹填料有250、500、700型三种（按比表面积分类），其几何性能参数见表4-99。

表4-99 金属丝网波纹填料几何参数

型号	峰高/mm	峰距/mm	边长 s/mm	齿顶角/(°)	波倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	当量直径/mm	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)
250(AX型)					30	250	15	95	125②
500(BX型)	6.3	10.2	8.11①	78	30	500	7.5	90	250②
700(CY型)	4.3	7.3	5.62①	81	45	700	5.0	85	350②

① 计算值；② 按不锈钢材料计。

(2) 流体力学性能与传质性能

金属丝网波纹填料的一般性能见表4-100。

表4-100 金属丝网波纹填料的操作特性

型号	F因子/[m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$]	喷淋密度/[$m^3/(m^2·h)$]	HETP/mm	理论板压降/Pa	持液量/%	分段高度/m	操作压力/Pa	适用范围
250型（AX）	2.5～3.5	0.2～12	400～333	10～40	2	5	10^2～10^5	理论级数不多的精密精馏
500型（BX）	2.0～2.4	0.2～12	200	40	4.2	3～4	10^2～10^5	热敏性、难分离物系的真空精馏
700型（CY）	1.5～2.0	0.2～12	100	67	6	2	5（10^3～10^5）	同位素混合物、同分异构混合物分离

250（AX）型丝网波纹填料水力直径大、空隙率高、比表面积小。适用于生产能力大而理论级数不多的场合。在压力0.1～10kPa时，以填料泛点75%左右的F因子可达3～3.5m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$，当压力为10～100kPa时，此值降至2.5～3m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$，其余见表4-100。该型填料在工业上应用不多。

500型填料液泛点不明显，往往把$F=3.2$m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$称为泛点，将其值的75%即$F=2.4$m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$定义为工作点。由物性、压降和效率全面权衡，其最经济气相负荷范围为$F=2$～2.5m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$，最小喷淋密度可达0.05$m^3/(m^2·h)$。它具有分离效率高、压降小、持液量低、操作弹性大、放大效应小等优点，广泛用于精细化工、制药、香料及石油化工中的精密分馏。

700型填料液泛点也不明显，推荐最经济的气相负荷为$F=1.5$～2m/s·$(kg/m^3)^{0.5}$。

Sulzer公司提供的BX（500X）与CY（700Y）型填料的每米理论级数与压降见图4-277、图4-278。

在塔径0.5m、1m，塔顶压力0.67～40kPa（5～300mmHg）的塔内，介质为氯苯-乙苯，填料高度1.9～3.25m，试验得出500型和700型填料的传质准数关联式[138]，适用范围$Re_v=350$～2000。

500型：
$$Sh_v=0.0636Re_v^{0.8034}Sc_v^{1/3} \tag{4-254}$$

700型：
$$Sh_v=0.0750Re_v^{0.8034}Sc_v^{1/3} \tag{4-255}$$

式中　Sh_v——气相平均 Sherwood 数，$Sh_v=\frac{R_y d_h}{D_v}$，其中 d_h——填料当量直径；

Re_v——气相 Reynold 数，$Re_v=\frac{4G}{a\mu_v}$，其中 G——质量速度，kg/(m² · s)；

Sc_v——气相 Schmide 数，$Sc_v=\frac{\mu_v}{\rho_v D_v}$。

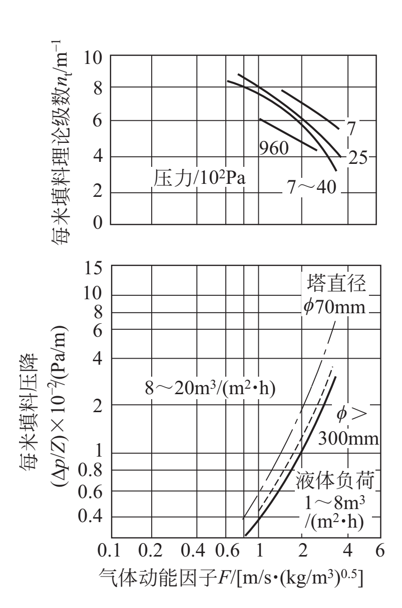
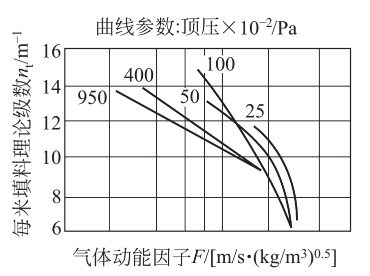


图 4-277　500 型金属丝网填料特性



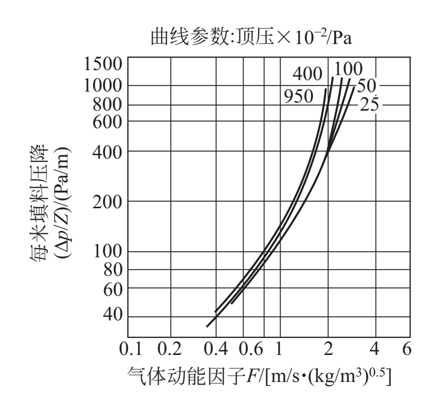


图 4-278　700 型填料的理论级数及压降与气体动能因子的关系

实验条件：塔径 1000mm；填料高度 1.60m；物系氯苯-乙苯；全回流

用 SRP-Ⅱ模型计算 BX 型（500 型）填料的压降和 $HETP$ 值与实验值的比较见图 4-279、图 4-280[133]。

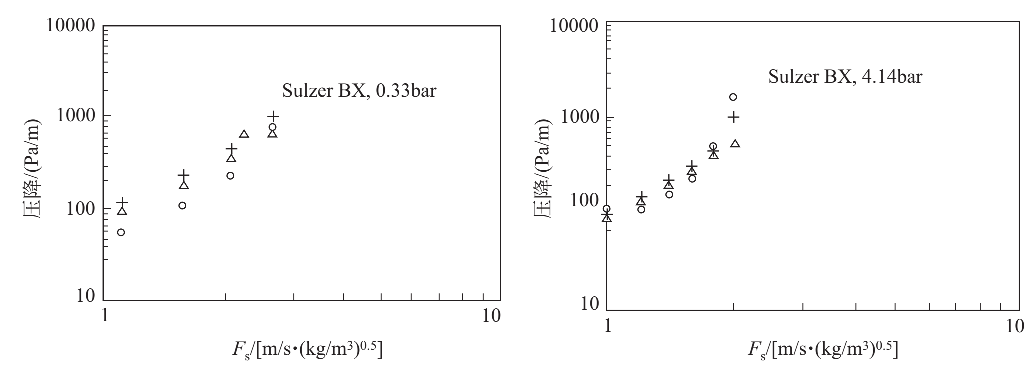


图 4-279　BX 填料的压降

○实验值；＋SRP-Ⅱ模型计算值；△S. B. F 模型计算值

实验体系：环己烷-正庚烷，全回流

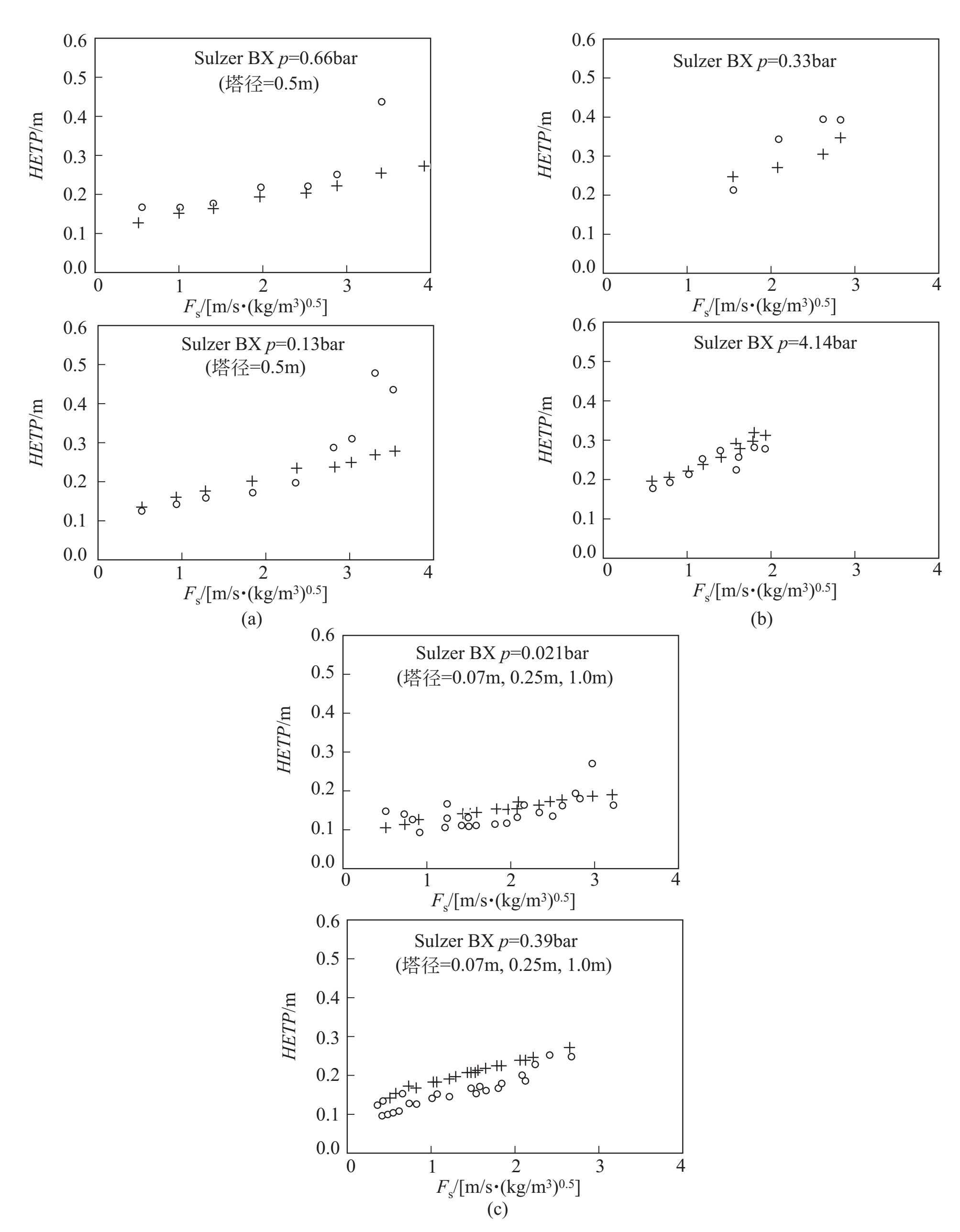


图 4-280　BX（500）填料 *HETP* 计算值与实验值的比值

＋计算值；○实验值

（a）乙苯-苯乙烯；（b）正庚烷-环己烷；（c）邻-对二甲苯

4.15.4.4　塑料丝网波纹填料

用聚丙烯（或与聚丙烯腈混合）丝织成网，其结构与金属丝网填料相同。它可以解决塑料对液体浸润性差的问题，但使用温度不能超过 80℃。

国产聚丙烯丝网波纹填料的几何性能见表 4-101。

500X 型塑料丝网波纹填料的气、液膜传质单元高度可用式(4-256)、式(4-257) 计算[139]。

$$H_G = 0.66 d_h Re_V^{0.4} Sc_V^{2/3} \tag{4-256}$$

$$H_L = 2.45 \times 10^{-3} Re_L Sc_L^{1/2} \tag{4-257}$$

表 4-101　国产聚丙烯丝网填料几何性能

型　号	材　质	网目数	峰高/mm	波倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	干填料因子/m^{-1}
624 型	聚丙烯·尼龙	40	4.45	45	624	96	7.0
450 型	聚丙烯·尼龙	40	约 6	30	450	97	5.2

式中，d_h、Re、Sc 见式(4-254)、式(4-255) 注解。

624 型的液泛气速可按 Bain-Hougen 式(4-235) 计算，其系数 $A=0.4201$，$B=-1.75$，在喷淋密度 $U_L=38\sim100m^3/(m^2\cdot h)$ 范围内，$u<0.85u_f$，Δp (Pa) 可用式(4-258) 计算[75]。

$$\Delta p=0.425U_L^{1.814}F^{2.0} \tag{4-258}$$

由氧解吸法测得其液膜传质单元高见表 4-102。

表 4-102　624 型填料的传质性能[75]

U_L/[$m^3/(m^2\cdot h)$]	20	40	60	80
H_L/m	0.129	0.165	0.197	0.212

塑料丝网波纹填料效率高、质轻、耐腐蚀、阻力小，适用于常温、低压下的吸收过程。可兼作除雾器，不适于高温和污堵物系。

4.15.4.5　金属板网（网孔）波纹填料[140]

其主要特点是将不锈钢等金属薄板经冲切拉伸成较小尺寸的菱形网孔板，然后按板波纹填料一样组装入塔。由于它规则的小孔易于被液膜所覆盖，凹凸不平的表面强化了液膜湍动、混合和表面更新，故传质效率接近于丝网填料，而板网制造省去了复杂的拉丝织网工序，降低了成本，材料利用率接近 100%，加工伸长率为 40%，所以它综合了金属丝网填料和板波纹填料的优点，是一种既有较高效率，又有较低价格的新型填料，目前已经在工业中推广应用。

(1) 几何参数

国内开发的板网填料见表 4-103，表 4-104。

表 4-103　SW 型网孔板网填料几何特性

型　号	峰高/mm	底边 $2B$/mm	斜边 S/mm	波倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)
SW-1	4.5	9	6.4	45	643	91.6	139
SW-2	6.5	13	9.5	30	450	95.5	360

表 4-104　板网波纹填料几何参数

型号	材质	峰高/mm	水力直径/mm	倾角/(°)	比表面积/(m^2/m^3)	空隙率/%	堆密度/(kg/m^3)
1	不锈钢	4.5	5.7	45	643	91.6	139
2	铝	4.5		45	534	97.3	74

(2) 流体力学与传质性能

SW-1 填料的蒸馏试验结果见图 4-281。可见常压下泛点动能因子 $F_f\approx1.7m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$，工作动能因子 $F=1.47m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$，真空下工作动能因子可达 $2m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$，每米可达 6～8 个理论级[141]。

用空气-水系统测定 2 型板网填料的流体力学与氧解吸传质性能[142]，其压降可用 Leva 式(4-239) 计算，泛点气速可用 Bain-Hougen 式(4-235) 计算，两式中的系数见表 4-105。

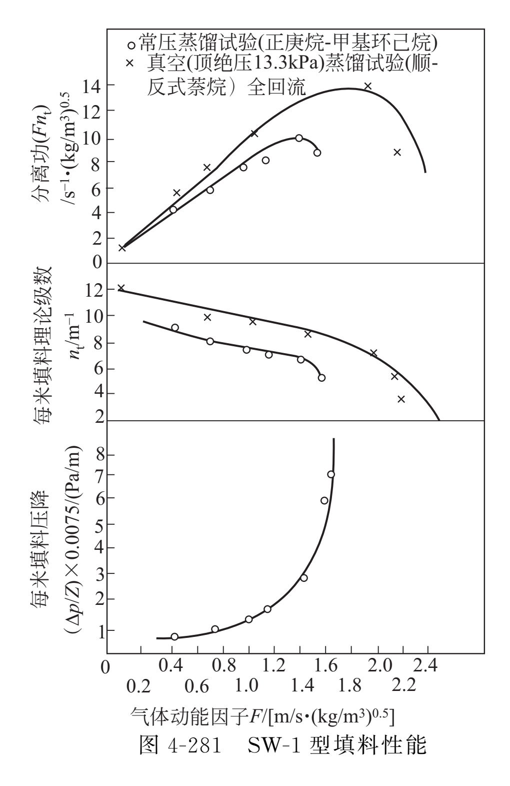


图 4-281　SW-1 型填料性能

表 4-105　2 型板网流体力学计算系数

项目	A	B	项目	α	β	γ
载点	−0.439	−0.8	载点以下	16	0.0135	2.2
泛点	0.155	−1.47	载点以上	6	0.024	3.5

2 型填料的氧解吸传质单元高见图 4-282，酒精-水系统蒸馏时的 $HETP$ 见图 4-283。由图可见同规格的板网填料传质性超过刺孔板波纹填料，与丝网波纹填料相近。

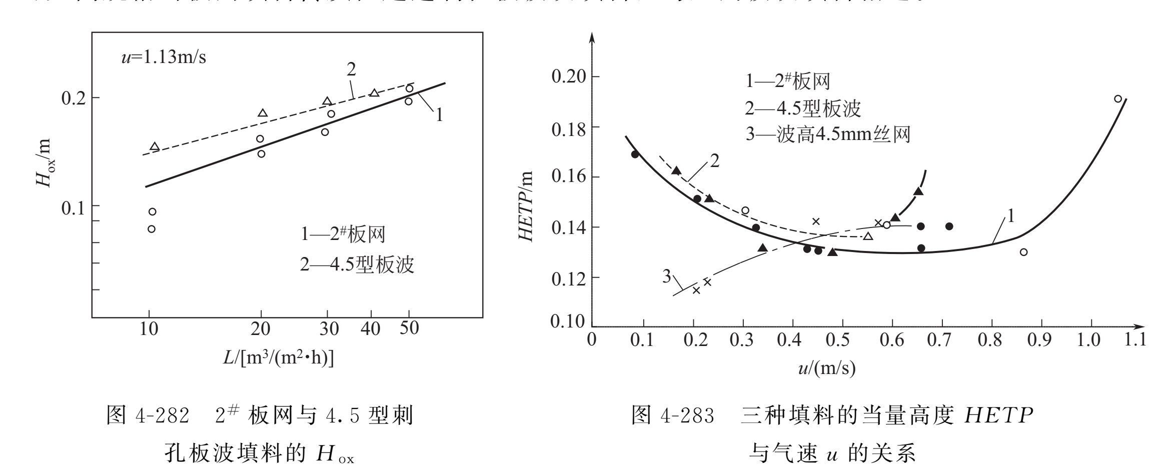


图 4-282　2# 板网与 4.5 型刺孔板波填料的 H_{ox}

图 4-283　三种填料的当量高度 $HETP$ 与气速 u 的关系

4.15.4.6　Rombopak 填料[143、144]

Rombopak 填料为瑞士 Kuhni 公司所开发，它是一种特殊的板网填料，由薄金属板冲切拉伸为网状，具有菱形孔道的格栅，见图 4-284。格栅由平行的、倾斜的薄片组成，薄片上又有细的皱褶，液体沿每一薄片流下，皱褶使液流分布均匀并产生湍动。在薄片交汇的节点上，液

体发生混合，又分叉流动。故该填料对液体的均布作用好，气相的湍动与横向混合胜于板波纹和网波纹填料。

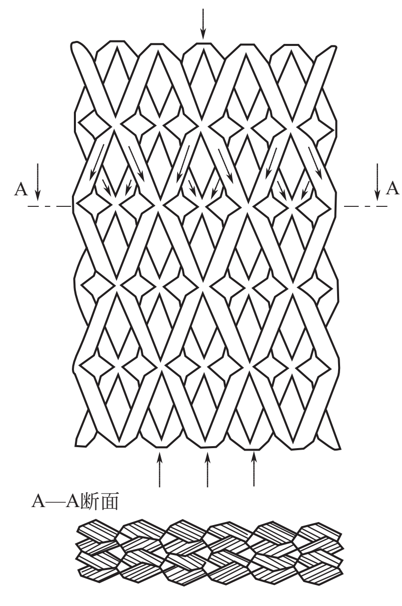


图 4-284 Rombopak 填料结构

Rombopak 填料有三种规格：4M，比表面积 $a=150\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$，高通量、低压降；6M，$a=230\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$，通用；9M，$a=320\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$ 用于高效分离。其压降与传质效率（每米理论级数 n_t 见图 4-285），可见 Rombopak 的性能超过板波纹填料，塔径与填料高度对 n_t 几乎无影响。

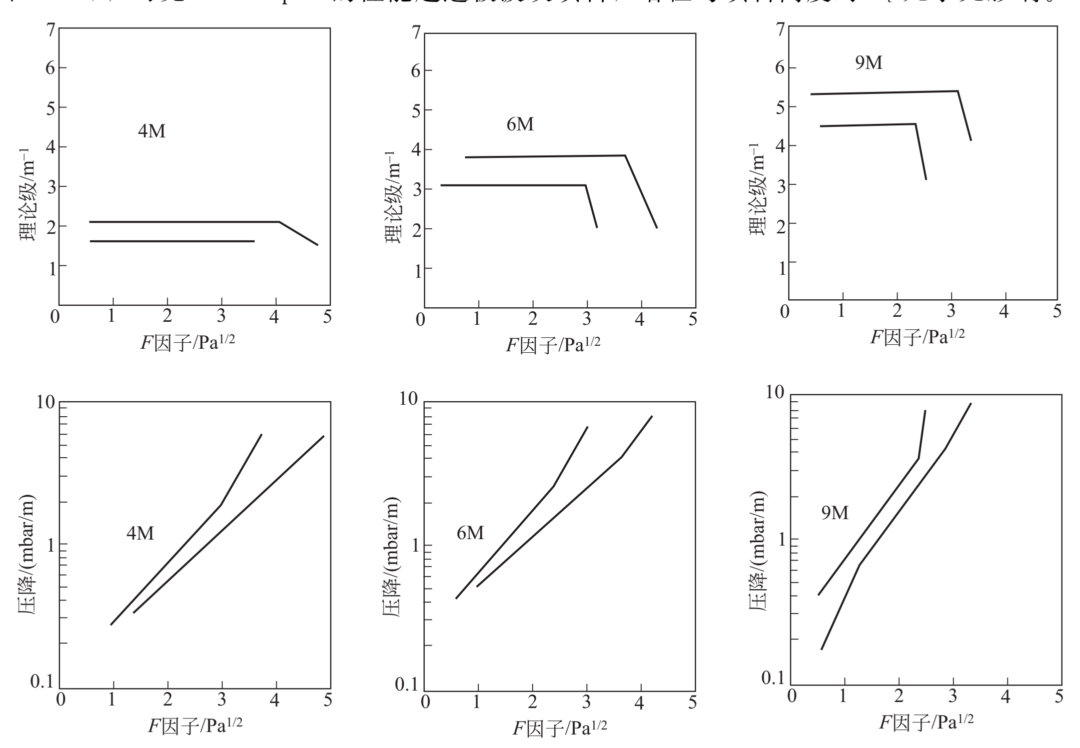


图 4-285 Rombopak 填料的压降与 n_t

体系氯苯-乙苯 50～760mmHg，塔径 0.1～0.8m

4.15.5 栅格填料

栅格填料多以薄金属带压成带有叶片的条条单元或斜板、斜波纹单元结构组合而成。典型的格里奇栅格填料（Glitsch Grid）C型结构见图4-283。目前已发展了多种栅格填料[71]。

栅格填料的特点是比表面积低、空隙率大，因而压降低、通量大，一般操作气速高，气、液呈喷雾操作，故该填料抗污堵能力强，一些独特形状的塑料栅格填料具有自洁作用。故一般栅格填料主要用于对分离效率要求不高而负荷大、防堵及低压降的场合。

4.15.5.1 Glitsch 栅格填料

Glitsch栅格填料有两种结构，一为C型，另一为EF-25A型。这两种填料的结构及性能相差不大，C型的压降小些，EF-25A型的传质效率高些（为15%～20%），常用EF-25A型。

EF-25A由许多栅格元件平行拼接而成，每个元件由1.5～2mm厚，宽约67mm的钢带冲压有垂直的、水平的和倾斜的定向舌片，舌片翻转90°、上下两舌片翻转方向相反，对称于栅格元件的中心线，每两个元件间通过联结爪焊在一起，联成一体。上下两层栅条排列方向旋转45°角。其特性参数见表4-106。

表4-106 EF-25A栅格填料特性参数

材　质	规格/mm	堆密度/(kg/m³)	比表面积/(m²/m³)	空隙率/%	干填料因子/m⁻¹
碳钢	67×60×2	272.2 318	40.66 44.7	98.2 95.9	50.68

（1）流体力学性能

据研究[145]，栅格填料有两种操作状态：低气速时，液体沿栅格成膜状流动，成液滴落下；高气速时，液体湍动，出现液滴积累，气液处于喷射接触状态，负荷上限不是受液泛控制，而是由雾沫夹带量控制。工业上认为喷射态时操作状况较好。

Glitsch栅格填料的压降曲线如图4-286所示。其压降随气速的变化有一个转折点，相当于喷射点，喷射点后，气液接触剧烈，持液量增加，呈喷射状态。

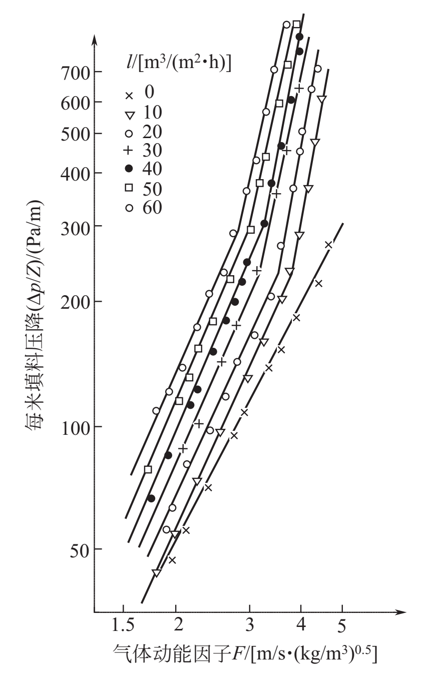


图4-286 Glitsch栅格填料的压降

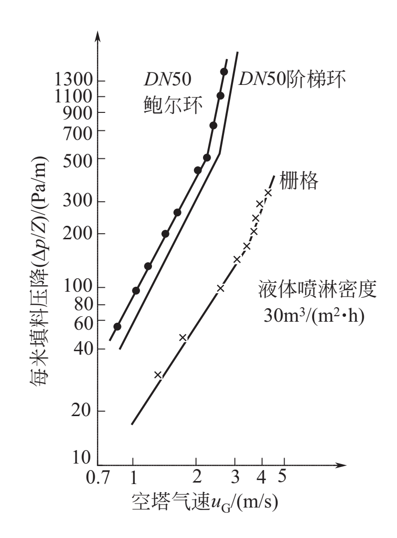


图4-287 Glitsch填料与鲍尔环填料、阶梯环填料的压降比较

文献［75］载，Glitsch 栅格填料的压降可用式(4-259）表示

$$\Delta p = 9.8 A u_L^{\alpha} F^{\beta} + B F^{\gamma} \tag{4-259}$$

式中　Δp——每米填料压降，Pa/m；

F——气体动能因子，m/s·(kg/m³)$^{0.5}$；

u_L——液体喷淋密度，m³/(m²·h)；

A，B，α，β，γ 之值，见表 4-107。

表 4-107　式(4-259）中的系数及指数

状　　态	A	B	α	β	γ
喷射点前	1.5×10^{-3}	1.36	1.61	3.02	1.96
喷射点后	3.19×10^{-6}	1.36	1.95	7.18	1.96

由图 4-287 可见，Glitsch 栅格填料的压降仅为 DN50 鲍尔环及 DN50 阶梯环填料的 20%～30%左右。

Glitsch 栅格填料的通量上限受雾沫夹带控制。在实际操作中选择喷射点的 F 因子为其设计负荷，由式(4-259）可得该点之值如下。

$$F_{喷射} = 4.39 u_L^{-0.817} \tag{4-260}$$

又 Glitsch 公司以压降 $\Delta p = 4.9$kPa/m 时的气相负荷因子 C 作为填料通量并与 DN88、DN50 鲍尔环作了对比，见图 4-288[146]，由图可见 EF-25A 栅格填料的通量比 DN88 鲍尔环高约 20%，比 DN50 鲍尔环高约 50%。

(2）传质性能

用水吸收氨气的传质单元高 H_{oG} 与气体质量速度的实验曲线见图 4-289。由图可见，曲线有最高点，即喷射点，气速超过该点，两相作用加强，气液接触面积加大、湍动加剧，使体积传质系数增加，故 H_{oG} 下降。同时可见，栅格填料的 H_{oG} 高达 0.5～0.7m，因比表面积低，分离效率不高。

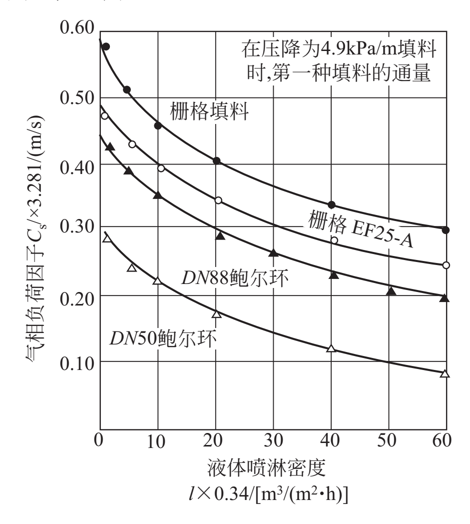


图 4-288　Glitsch 栅格填料、DN50 鲍尔环填料、DN88 鲍尔环填料的负荷因子比较

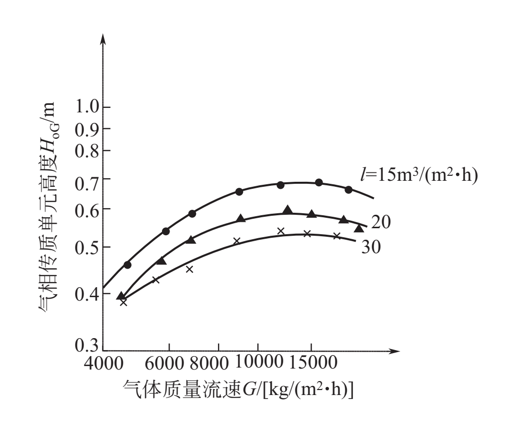


图 4-289　EF-25A 型填料氨吸收的传质单元高度

图 4-290、图 4-291 为 EF-25A 等栅格填料与 DN50 鲍尔环填料在用 NaoH 水溶液吸收 CO_2 时的体积传质系数对比[146]。可见栅格填料的体积传质系数高于 DN50 鲍尔环，在设计

中栅格填料的 $HETP$≈500mm 而 DN50 鲍尔环为 610～700。

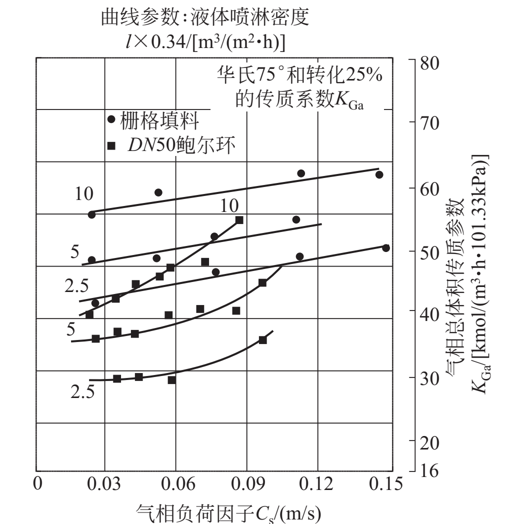


图 4-290 栅格填料用碱液吸收 CO_2 的体积传质系数（一）

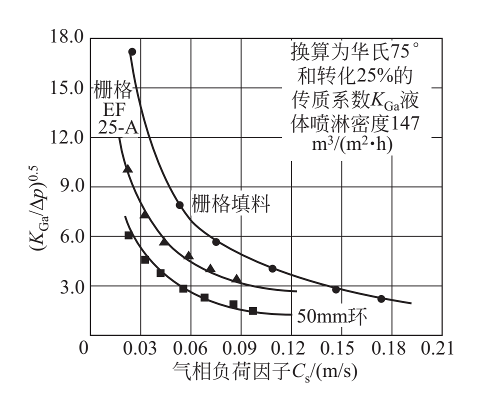


图 4-291 栅格填料用碱液吸收 CO_2 的体积传质系数（二）

工业装置中，Glitsch 栅格填料最大 F＝4.64m/s·(kg/m³)$^{0.5}$，操作 F＝3.05～3.9m/s·(kg/m³)$^{0.5}$，最低液体喷淋密度为 0.588m³/(m²·h)，ΔP＝160～307Pa/理论级，传质单元高度为 1200～1700mm，通常取 1.5m。

4.15.5.2 Sulzer 栅格填料[71]

Sulzer 公司的栅格填料 Mellagrid（图 4-292）是由金属带压制成大峰高的波纹栅条后组成，波纹倾角较小，表面光滑，波峰较大。故该填料压降小、通量大，适用于气液负荷大、物料脏、黏的场合，其规格见表 4-108。

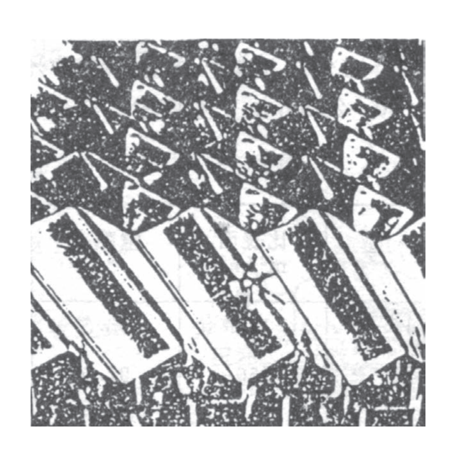


图 4-292 Sulzer 栅格填料

表 4-108 Mellagrid 填料技术数据

型 号	MG90X	MG64X	型 号	MG64Y	MG40Y
比表面积/(m²/m³)	90	64	比表面积/(m²/m³)	64	40
填料单元高/mm	140	220	填料单元高/mm	130	200

Mellagrid 栅格填料的压降和通量见图 4-293 和图 4-294。由于其几何结构和光滑表面，对焦化与污染不敏感，比传统栅格填料有较好的除雾和分离效率，易拆卸、清洗，力学性能好。适用于炼油厂减压塔、裂解系统的分馏塔中。

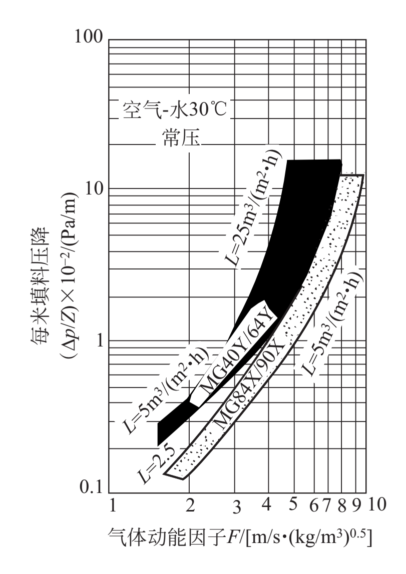


图 4-293　Mellagrid 填料的压降性能

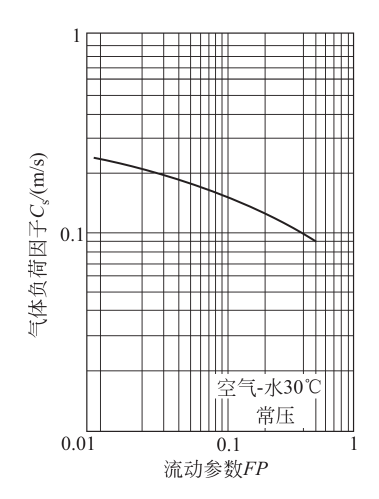


图 4-294　Mellagrid 填料的通量性能

4.15.6　我国新开发的规整填料

4.15.6.1　波环填料[147～149]

波环填料综合了波纹填料和环矩鞍填料的优点，在波纹片的峰或谷上一定间隔冲出反向波纹环，见图 4-295，此处即横向气液通道。由于不将板片冲去，故比表面积比通过 Mellapak 型填料增大 8%～12%，同时板上的横向气流通道面积比 Mellapak 提高了 40%。一般而言，它比同型号的孔板波纹填料分离效率提高 10%以上、压降减小约 30%，通量提高 20%。此外，在抗堵塞能力及填料的刚性上也有所提高。该填料已成功应用于 ϕ1200～2800mm 工业塔中。波环填料的特性参数见表 4-109。

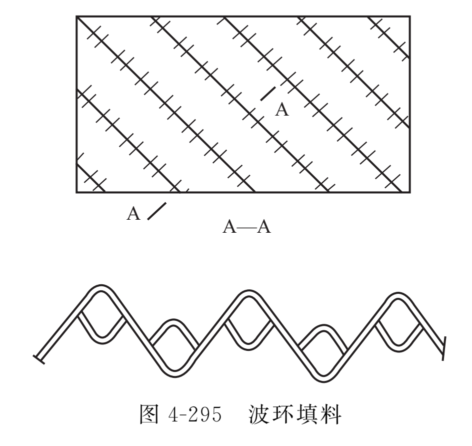


图 4-295　波环填料

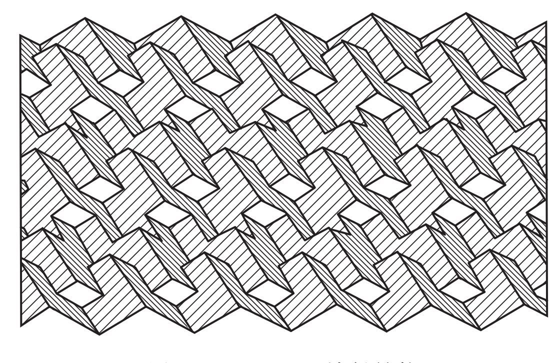


图 4-296　Zupak 填料结构

4.15.6.2　组片式波纹填料[150]

组片式波纹填料（Zupak）的单片结构见图 4-296，它是由两组波纹交错叠加后规则取舍所形成，组装方法同孔板波纹填料。

表 4-109　波环规整填料的特性参数

型　号	比表面积 /(m²/m³)	空隙率 /%	堆密度 /(kg/m³)	液体负荷 /[m³/(m²·h)]	最大 F 因子 /[m/s·(kg/m³)^0.5]	每米理论板数 /m⁻¹	每米压降 /(kPa/m)
1#	125	98.5	95～110	0.2～100	3.5	1.2～1.4	0.14
2#	250	97.0	190～220	0.2～100	3.0	2.2～3.3	0.21
3#	356	95.0	260～310	0.2～100	2.4	3.8～4.3	0.28

同波环填料一样 Zupak 填料避免了板上冲去孔道，节省了金属，增加了比表面积和横向气液通道，而且在操作时，液体沿填料表面以曲折而不断变化的路径向下流动。由于填料表面多折，将传统波纹填料的长波谷断开，减少了液体在波谷的不断集中，减小了壁流趋势，从而提高传质效率。

以乙醇-异丙醇全回流精馏实验测定其每米填料高的理论板数，以空气-水体系测定了其流体力学性能，并在相同条件下与 250Y 型孔板波纹填料进行了对比，见图 4-297。

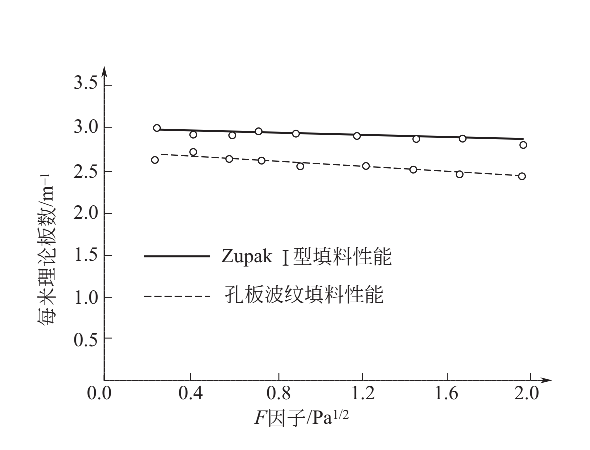


图 4-297　Zupak Ⅰ 型填料与孔板波纹填料性能的比较

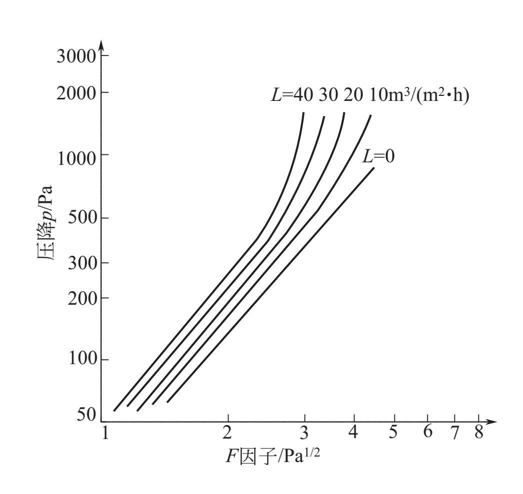


图 4-298　Zupak Ⅰ 型填料的流体力学性能

试验结果表明，组片式波纹填料与 250Y 孔板波纹填料相比，其效率高 10%，通量大 20%，而压降低 30%以上。Zupak 型填料流体学性能见图 4-298。

4.15.6.3　板花填料[151,152]

板花填料是由平行的填料片镶嵌而成，这种填料片是用 2mm×3mm 的钢板网冲拉成交叉点凸起的元件，相邻两片凸起的交叉点相互嵌入（见图 4-299），以利气液横向混合，液体由纹棱流下，似众多的降液管。这种结构上的各向同性，解决了填料板式间气液扩散系数小的问题，即使初始分布不太均匀也能保持较高效率。实验证明，比表面积为 80m²/m³ 的板花填料，其效率比比表面积 250m²/m³ 的板波纹填料高 50%。它已成功地应用于 ϕ1600mm 的工业装置中[152]。

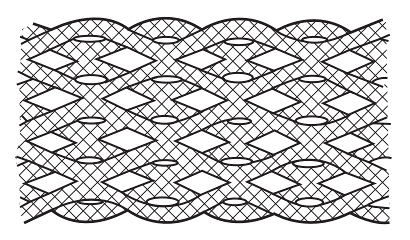


图 4-299　板花填料板片示意图

4.15.7　改进型孔板波纹填料

随着塔器大型化带来的投资增加和对以前老装置处理量增加等改造的进行，瑞士 Sulzer 公司先后开发出新一代的 MellapakPlus 填料作为 Mellapak 填料的增强型，如图 4-300 所示.

MellapakPlus 填料的特点是在每个填料单元的上部和下部，波纹的方向渐渐接近轴的方向，这样改进的优点是：

① 气流在相邻填料单元连接处慢慢改变方向。

② 在填料连接处气流近似平行塔的轴方向，与填料内部的气流相比气速降低了约 25%。

以上两点降低了压降和剪切力，这对于存在厚而不稳定液膜的填料连接处非常重要，这样就不用担心填料连接处的早期液泛了。Mellapak 填料和 MellapakPlus 填料单元的内部结构是相似的，因而分离效率相当，而 MellapakPlus 填料的通量大大提高，压降也降低了。Mellapak 和 MellapakPlus 的相似保证后者能使用所有已知和可靠的内件。MellapakPlus 型号有 202Y、252Y、352Y、452Y、752Y 等。

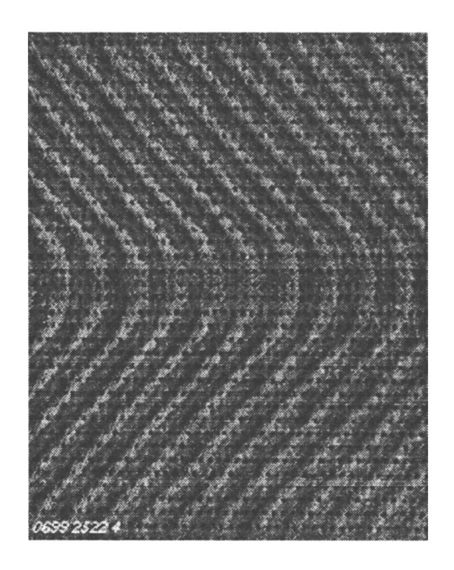


图 4-300　MellapakPlus

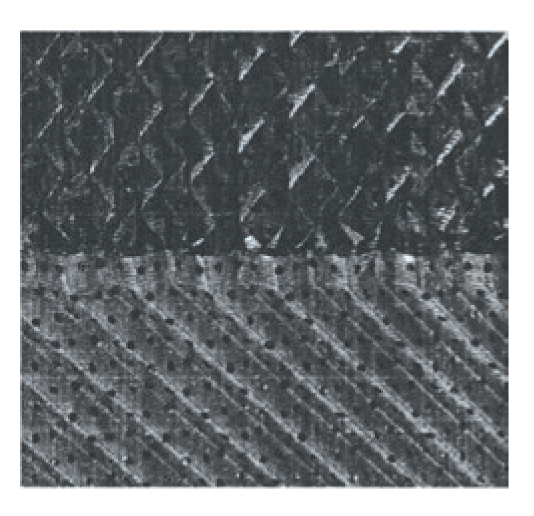


图 4-301　FLEXIPAC HC

美国 Koch-Glitsch 公司也先后开发出 FLEXIPAC HC 填料作为 FLEXIPAC 填料的增强型，如图 4-301 所示。FLEXIPAC 填料，由于在每个填料单元的上部和下部结合处，突然的方向变化阻碍了逆向气液流动的接触，在层界面流动的相互作用减弱限制了填料的通量。当液体流动受阻于上升的气体时，在层界面处液体开始聚集，压降开始增加，可能会导致早期液泛。FLEXIPAC HC 填料，在每盘填料层的界面处作了细小的改变，消除了气液流动方向上的突然变化，因而也消除了早期可能的液泛。

国内孔板波纹填料也报道有类似改进型，可咨询相关专利商。

金属孔板波纹填料的特性数据及设计方法同样适用于其改进型。

4.16　塔器选型导则

4.16.1　塔器选型主要考虑因素

① 各类板式塔与各类填料塔的选择，应从满足生产工艺条件的要求出发，对塔型的优缺点进行综合评价。若几种塔型在技术上都是可行的，则应从设备投资、操作费用、操作维护的难易等方面进行分析和选择。设计者的设计经验或用户的使用经验也是选型时重要的考虑因素。

② 对于工艺条件沿塔高变化较大的塔，在不同的塔段可以根据具体工艺情况采用不同的

塔板或填料以优化设计。

4.16.2　判断气液传质设备最佳的目标

① 具有尽可能大的两相接触面积，并使之有效的充分利用，达到高的传质效率。

② 处理能力强。

③ 操作弹性大——操作稳定。

④ 流动阻力小，压降小——节能、有利于热敏性物料。

⑤ 结构简单、可靠，制造成本低，安装检修方便。

⑥ 耐腐蚀，不堵塞，易检修、清洗。

⑦ 特殊要求——大型化，稳定运行时间长，可靠性高。

4.16.3　板式塔和填料塔的选型原则

4.16.3.1　板式塔和填料塔的传质机理

板式塔是一种逐级（板）接触型的气液传质设备。塔内以塔板作为基本构件，气体以鼓泡或喷射的形式穿过塔板上的液层，使气液两相密切接触进行传质。

填料塔属于微分接触型的气液传质设备。塔内以填料作为气液接触和传质的基本构件，液体在填料表面呈膜状向下流动，气体呈连续相自下而上流动，并进行气液两相间的传质。

4.16.3.2　板式塔和填料塔的特性比较

① 板式塔设计中气液流量的操作弹性范围比填料塔大。

② 填料塔中持液量明显地小于板式塔。对于处理含有有毒物质、热敏性物料较为有利。

③ 填料塔比板式塔压降低（相同平衡级）。真空系统或对压降要求高的系统（如压缩机上游塔系），应优先考虑填料塔。

④ 分离物系可能引起沾污或含有固体时，板式塔便于清洗。但对于小直径塔（小于800mm），采用填料塔可能造价低廉，一旦沾污，可更换填料。

⑤ 当塔内部需要设置换热元件、侧线采出、多股进料时，采用板式塔较方便。

⑥ 处理腐蚀液体时，一般填料塔的造价比板式塔便宜。

⑦ 填料塔内气相不以气泡形式通过液相，故填料塔更适宜于处理起泡物系。

⑧ 板式塔的板效率推算比填料塔等板高度（或传质单元高度）的推算更为可靠。

⑨ 对大直径的塔器（大于1500mm），板式塔的设计比填料塔的设计更成熟（如何使整个填料塔维持良好的液体分布仍是研究课题）。

⑩ 对小直径的塔器（小于800 mm），填料塔的设计和板式塔的设计同样成熟。小直径板式塔要采用卡式结构，安装、检修均复杂，且价格也比较贵。

4.16.3.3　优先选用填料塔的工况

① 分离精度要求高，且物系清洁。

② 系统要求低压降。

③ 含腐蚀性物料。

④ 易发泡物系。

⑤ 热敏物系。

4.16.3.4　优先选用板式塔的工况

① 操作弹性较大。

② 气液比大。

③ 物系不干净。

④ 内部需要设置换热元件、多股进料、侧线采出口。

⑤ 高压系统。

4.16.3.5　综合选型

在板式塔和填料塔均可满足要求时，塔型式的选择主要取决于价格，其次是设计者和用户的使用经验。

4.16.4　板式塔的选型导则

设计者首先需要对各类板式塔的性能及特点有一个全面的认识，参见4.3～4.11。

4.16.4.1　新塔的设计

大多数工况，应首选F1型圆浮阀或一般条形浮阀，因这种浮阀塔的设计方法可靠、应用经验成熟。既适应装置供料量在一定范围内的变化（对于炼油装置，常要求塔器有较大的操作弹性），又可为今后留有改扩建潜力。

当装置对操作弹性的要求不很高时，可选择廉价的筛板塔。

对具体工况，塔的选型可参考下述规则：

① 当体系气液比较大，开孔率高，气速较高时，条形浮阀不会因旋转而脱落，操作的可靠性优于F1型浮阀。

② 对易聚合、易黏结、带有结晶或固体颗粒的物系（如催化油浆汽提塔），宜首先选用固定阀类塔板（如固舌、VO固阀、斜孔塔板）。

③ 对液体流路长的塔板，为减小液面梯度，宜选用有导向作用的阀件，如导向浮阀、浮舌、BJ条阀、斜孔塔板等。

④ 对处理量或拔出率变化大的油品分离塔可选用德国Stahl公司生产的VV塔板（Varioflex Valve Tray）。VV塔板的操作弹性可达10∶1，对油品的适应能力强。值得注意的是：VV塔板的操作上限未提高，只是操作下限降低。因此该种塔板对提高处理量或缩小塔径无效。

⑤ 对于真空度不高的蒸馏塔（如原油常减压蒸馏的湿式减压蒸馏塔），网孔塔板具有压降小、通气量大、效率中等的优点。

⑥ 对一些以传热、洗涤为主的塔，宜选用人字形挡板、圆盘～环形挡板、缺圆挡板等开孔面积大的塔板（如催化裂化分馏塔过热段及下部换热段，乙烯装置中油洗塔油洗段，聚丙烯装置中洗涤塔等）。炼油厂中抽提（液-液萃取）塔也广泛使用挡板塔、转盘塔。以增产轻油为目的的溶剂脱沥青，精制深度要求不太高时，宜采用挡板塔。转盘塔比挡板塔的抽提效率高，但大型化时密封困难，转盘塔的塔径多小于3.0m。

⑦ 对体系压力高、液气比大的工况，宜采用浮阀塔（如催化裂化装置吸收稳定系统塔，塔径大，浮阀数少）。设计时考虑降低浮阀腿高，保证鼓泡面积，避免液体穿流，提高塔板效率。

⑧ 对于液气比大、易起泡的特殊体系，可选择Vortex Tray塔板或垂直筛板类塔板（如乙二醇装置中的吸收塔）。

⑨ 液-液萃取分离塔（如芳烃抽提塔、非芳烃水洗塔、丁二烯装置中的丁二烯洗涤塔、提余液洗涤塔、二聚物洗涤塔），宜选用筛孔塔板或改进型筛孔塔板。

4.16.4.2　旧塔的改造

对于旧塔的改造，应本着满足扩能的前提下，尽量减少施工量的原则。

① 当液相通量够，气相通量不够时，降液管可利旧，改造塔板。

a. 仍用原板型，加大开孔率、优化板上结构（堰、导流装置、鼓泡促进器）。

b. 改用高通量塔板，同时优化板上结构。

② 降液管支撑利旧，改造塔板及降液管（液相、气相通量增加 20%左右）。

a. 仍用原板型，加大开孔率、优化板上结构、改进降液管形式。

b. 改用高通量塔板，优化板上结构、改进降液管形式。

③ 保留塔体和部分支撑，更换内件（液相、气相通量均增加 30%左右）。

a. 换成高效、高通量塔板（如第三代以上 SUPERFRAC® 塔板、DJ-3 以上塔板），优化板上结构、改进降液管形式。

b. 其它超高效、高通量塔板。

4.16.5 填料塔的选型导则

各设计者首先需要对各类填料塔的性能及特点有一个全面的认识，参见 4.13～4.15。

填料塔内所使用的填料应根据生产工艺技术的要求，对填料的品种、材质及尺寸（规格）进行综合考虑。应尽量选用技术资料齐全、使用性能成熟的填料。对性能相近的填料，应根据它们的特点进行技术经济评价，使所选用的填料既满足生产要求，设备的投资和操作费用也较低。

具体工况，也可参考如下规则选型：

① 通常，规整填料的生产能力和分离效率较散堆填料高 10%～20%。因此，对于分离要求高、塔高受到限制、老塔改造可选用规整填料。

② 据 FRI 的研究表明，在液体喷淋密度$>110m^3/(m^2 \cdot h)$时，金属孔板波纹 250Y 填料的生产能力小于 $\phi 25$ 鲍尔环填料的生产能力。因此，这类工况应优先选用散堆填料。

③ 凡易结焦或带有固体颗粒的塔段（如分馏塔的循环回流取热段、溶剂脱沥青等），应选用抗结焦，抗结垢性能良好的大尺寸、小比表面积填料，如格栅类填料，其空隙率高，适用于高通量、大液量及较脏的系统。

④ 一般液液萃取塔，选用填料时只能选用某些散堆填料，如 QH-1 型扁环、无翻边的阶梯环。

⑤ 填料的尺寸对塔的操作和设备的投资有直接影响。同一种填料，尺寸小、比表面积大的，其分离效率也较高。但分离效率高的填料，通常造价也较高。因此，在保证工艺要求的前提下，尽量选用尺寸大的填料。

⑥ 新塔设计，中等比表面积的填料较经济。选用散堆填料的尺寸范围在 25～50mm，以 38mm 为最佳。规整填料中，Mellapak250Y、350Y 最经济。

⑦ 与规整填料比，散堆填料对液体分布器的要求低一些，具有一定的抗污垢能力，可清洗。常选用鲍尔环和 IMTP 这两类。新塔设计中，考虑价格因素，国外多选用鲍尔环；在国内，因鲍尔环和 IMTP 的差价小，则多选 IMTP 填料。

⑧ 对于规整填料，丝网波纹填料较孔板波纹填料效率高，但丝网波纹填料的价格是相应孔板波纹填料的 2～4 倍，对体系清洁程度的要求也更高，因此尽量选用孔板波纹填料。

⑨ 规整填料对液体自均匀性较差，故对液体分布器的要求高。它不抗污垢，且不能清洗，对分离物系的清洁要求高，比散堆填料价格高。但其分离效率明显优于散堆填料，因此，在干净物料、且要求分离度高的体系中，选用规整填料。最常用的规整填料是孔板波纹填料，选用孔板波纹填料时，宜优先选用国内普遍生产的 Mellapak 和能够生产的 Flexipac、Gempak（被 Koch-GIitsch 所合并）填料。

⑩ 孔板波纹填料规格的选取需考虑填料的处理能力及每米填料的理论板数。在保证理论级数的前提下，尽量选用比表面积小的填料。为了便于初步比较，将金属 Mellapak 填料的性能汇总于表 4-110 中。

表 4-110　金属 Mellapak 填料性能汇总

填料规格	每米填料理论板数	气相动能因子 /[m/s·(kg/m^3)$^{0.5}$]	填料规格	每米填料理论板数	气相动能因子 /[m/s·(kg/m^3)$^{0.5}$]
125X	0.9	3.5～5	250Y	2.5～2.8	2.5～3.0
125Y	1.2	3.5～4.0	350Y	3.5～4	2～2.5
170X	1.2	3.5～4.5	500X	3.1	2～3
170Y	1.8～2	3～3.5	500Y	4.2	1.5～2.5
250X	2	3～3.5	750Y	4.8～5.5	1.2～1.8

注：数据是在实验室液体分布器条件下测定的，考虑工业液体分布器与其性能的差异，选用填料性能时应加安全系数。

⑪ 大尺寸散堆填料用于小直径的塔，会产生液体的不良分布及严重的壁流，使塔的分离效率降低。一般推荐塔径与填料公称尺寸的比值 D/dp 如下：

$$\text{环类填料}\qquad D/dp \geqslant 8 \sim 10$$

$$\text{其它填料}\qquad D/dp \geqslant 8$$

⑫ 小尺寸散堆填料（公称尺寸为 10mm 以下的小型填料）颗粒尺寸小，比表面积大，对液体分布的要求非常敏感，塔的放大效应非常显著。使用小尺寸散堆填料时，塔直径不宜超过 150mm。

⑬ 填料塔相应的塔内件（如支承板、分布器、再分布器、压板等）要与所选的填料匹配。

⑭ 精馏塔多采用金属填料。金属填料的材质主要包括碳钢、铝及铝合金、0Cr13 低合金钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢等。金属材质的选用应考虑物料的腐蚀性，其使用温度应＜500℃。

⑮ 填料材质的选用：

相同类型和规格的不同材质的填料的操作性能见表 4-111。

表 4-111　填料操作性能

项　目	操作性能排序	项　目	操作性能排序
生产能力	金属填料＞塑料填料＞陶瓷填料	使用温度	塑料填料＜金属填料＜陶瓷填料
分离效率	金属填料＞塑料填料＞陶瓷填料	耐腐蚀能力	金属填料＜塑料填料＜陶瓷填料
单位床层的压降	金属填料＜塑料填料＜陶瓷填料		

⑯ 对于酸、碱腐蚀性物系，选择瓷质或塑料填料。其耐腐蚀性能可参见，《新型工业塔填料应用手册》(散堆填料部分)，值得一提的是：陶瓷填料易碎，为减少破碎，建议采用湿法装填。

⑰ 对于操作温度较低、易分离物料的吸收、水洗、除尘工况，可选用价格便宜的塑料填料。

4.17　塔的内件与辅助装置

4.17.1　概述

工业中的塔器，除塔的外壳和塔板、填料等传质元件以外，还需要一些不可缺少的内件和辅助装置，如对填料塔，其内件有液体分布器，填料支撑板，填料压板，液体收集器和再分布

器，气体分布器，除沫器，在塔内的位置见图 4-173 及图 4-302。

对板式塔，有除沫器，气、液出入口管以及各种壳体外的辅助装置如裙座、人孔手孔、吊柱吊耳等。

如果这些内件或辅助装置设计不合理或性能不好，都会引起操作不正常或影响塔的传质效率和生产能力，增加能耗。对填料塔尤其明显。

4.17.2 填料塔的液体分布器

液体分布器的作用是使入塔液体均匀地分布于填料层顶部，使进入填料层的液体有良好的初始分布。该分布对填料传质效率的重要性，已于 4.13 中论述。

4.17.2.1 对液体分布器的基本要求

（1）分布均匀性

液体分布均匀有三条标准：足够的淋液点密度（每平方米塔截面淋液点数）；淋液点分布的几何均匀性；各淋液点流量的均匀性。

① 淋液点密度

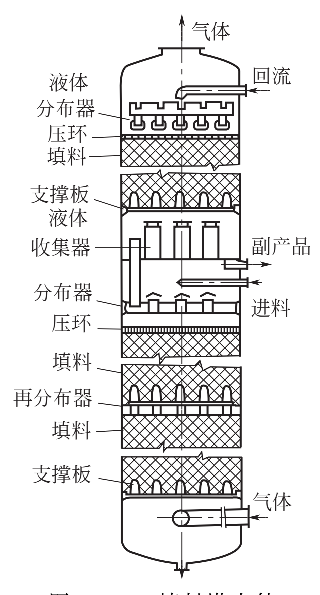


图 4-302 填料塔内件安装示意

达到一定分布质量所需的淋液点数，尚无定论，一般来说，填料的比表面积愈大，淋点密度愈高；规整填料的淋点密度大于散堆填料、环形填料大于鞍形填料、液体喷淋密度低的大于液体喷淋密度高的。表 4-112 为各填料公司推荐的淋液点密度 *DPD*（drip point density）（点/m^2 塔截面）值。

表 4-112 淋液点密度 *DPD* 推荐值[71,153]

推荐厂	Koch 公司		Norton 公司	Glitsch 公司	Nutter 公司	Sulzer 公司		
n/m^{-1}	≤65	＞65	100	161～215	100	≥100	≥200	≥300
条件	$u_L>50m^3/(m^2\cdot h)$	$u_L\doteq 2.5m^3/(m^2\cdot h)$	各种填料	根据流量大小和堵塞可能性选定	大多数散装和规整填料	Mellapak 250Y	BX(500) 丝网填料	CY(700) 丝网填料

② 淋液点在塔截面上的均匀分布

淋液点排布一般以正三角形分布或正方形分布，以求几何上的均布。要特别注意塔壁附近有足够的淋液点密度，因为尽管塔壁数厘米范围的宽度不大，但占塔截面积的比例较高。一般淋液点位置可距塔壁 40～50mm，但需防止液体斜射到塔壁上。

③ 各淋液点的流量均匀

需对分布器进行合理设计、精准冲制作和正确安装，保证要求的水平度和防止堵塞。高性能分布器各淋液点流量与平均流量的误差应小于 6%。

Moore 等提出[154]液体分布质量指标，有以下评价方法。如图 4-303 所示，以每个淋液点为圆心作小圆，其面积代表淋液点流量，大圆为塔截面，全部小圆面积之和与大圆面积相等。图中 A 为未被小圆覆盖的面积占大圆面积的百分数；B 为一块连续的$\frac{1}{12}$塔截面，该处与平均流量的偏差最大，即

$$B=\frac{1/12\ \text{面积上最小的小圆面积之和}}{1/12\ \text{塔截面积}}\times 100\%$$

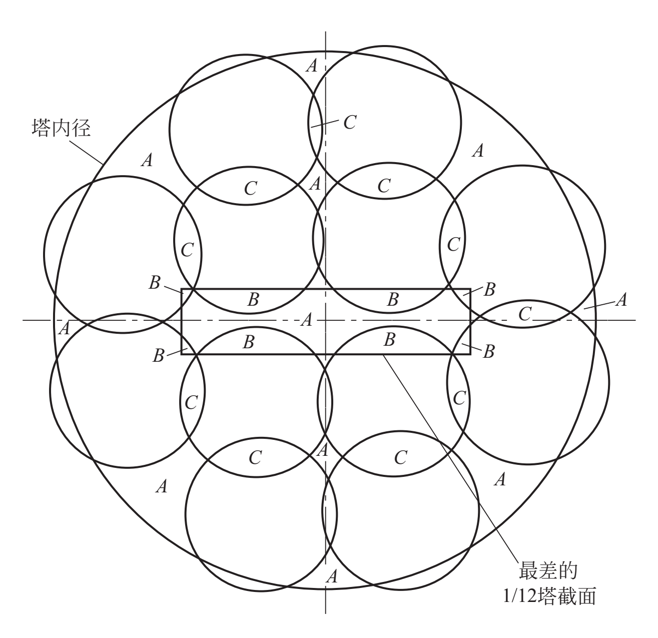


图 4-303 液体分布质量评估

或 $$B=\frac{1/12\text{ 塔截面积}}{1/12\text{ 塔截面积上最多的小圆面积之和}}\times 100\%$$

C 为重叠的小圆面积占塔截面积的百分数。

分布质量指标 D_q 为

$$D_q=0.4(100-A)+0.6B+0.33(C-7.5) \tag{4-261}$$

$D_q>90\%$ 高性能分布器

$D_q=75\%\sim90\%$ 中性能分布器

$D_q=10\%\sim70\%$ 低性能分布器

Spiegel 提出另一种较简易的评价方法[155]，在单位面积内（例如 0.1～0.2m²）实测分布器的流量 L，计算与等面积内平均流量 $\overline{L}$ 之相对偏差 $\sigma=\frac{(L-\overline{L})}{\overline{L}}\times100\%$。如 $\sigma<4\%$ 为优等；$\sigma=4\%\sim6\%$ 为良；$6\%\sim10\%$ 为中；$\sigma>10\%$，则分布质量差。

（2）合适的操作弹性

分布器的操作弹性定义为：能满足各项基本要求的条件下，液体最大流量与最小流量之比。通用型液体分布器的弹性在 1.5～4 范围内能满足生产的要求。对于间歇精馏等不稳定操作，由于回流比变化很大，要求弹性达到 10 或更大，此时分布器需特殊设计。

（3）足够的气流通道面积

若气流通道面积太小，气速过高，分布器压降太大。当其压降超过液体压头时，某些情况下会发生局部液泛，最终导致全塔液泛。某些情况下气速过高会导致严重的液沫夹带，这些都是不允许的。此外，升气通道的分布不匀，可使上层填料进气分布不均，且会干扰液体分布器排液口下落液流的正常流动，造成液体分布不均和带液。因此，要严格控制汽速，格式液体分布器，气流通道面积应占塔截面积的 50%～70%[156]。

（4）分布器操作的可行性

保持其各流道畅通无阻，防止结垢、结焦、结晶、聚合等现象产生堵塞。防止飞溅、夹

带、雾化、发泡、孔口腐蚀等影响产品质量和正常操作，更不能发生变形、倒塌等严重事故。

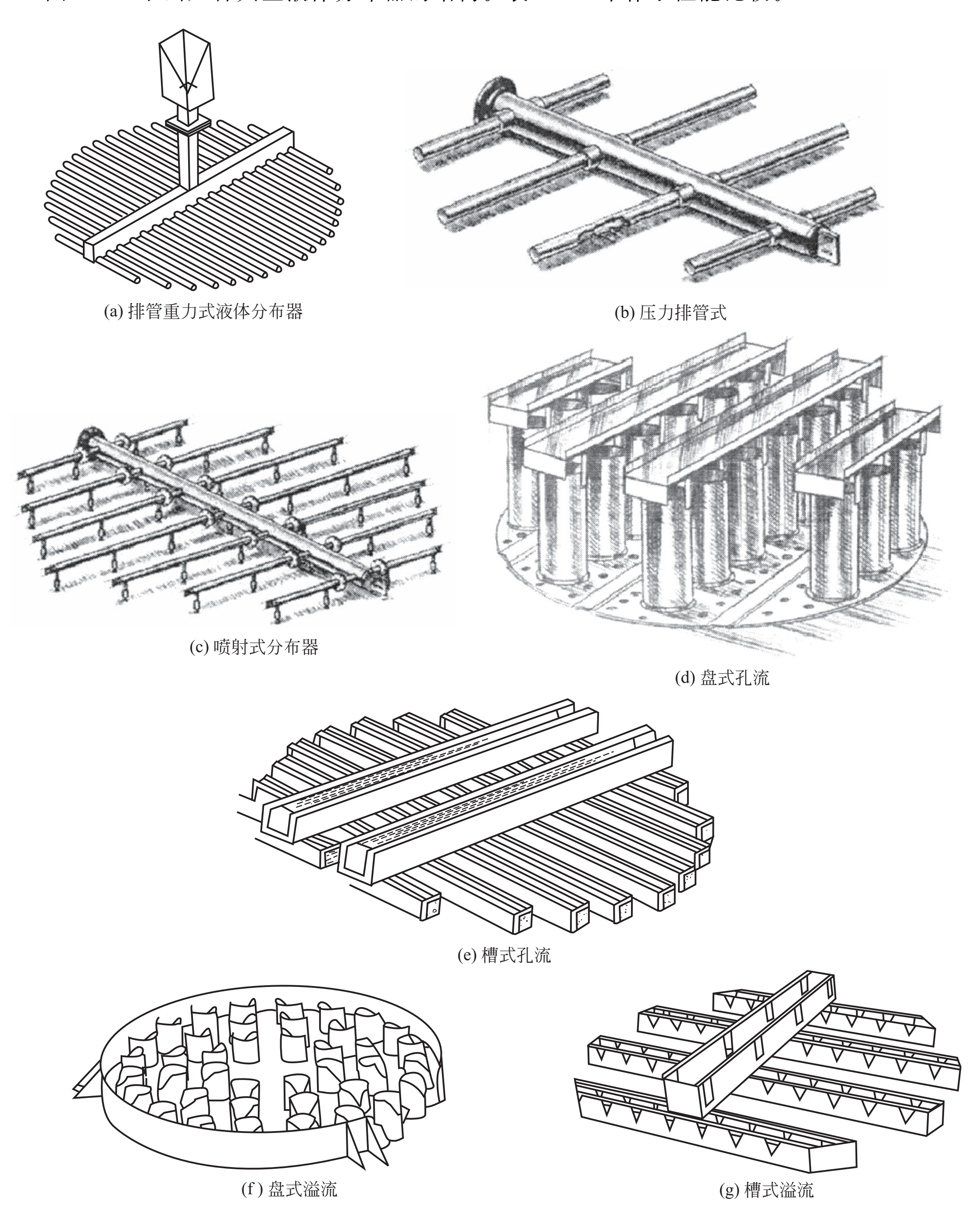
4.17.2.2 液体分布器的类型和结构

按常见的结构形状分类有：喷射（头）式、管式、槽式、盘式等。

按出液推动力分有：重力式与压力式。

按出液方式分有：孔口式（液体从被淹没的小孔中流出）；堰式（液体从开口堰中溢出）。

图 4-304 示出几种典型液体分布器的结构。表 4-113 中作了性能比较。



(a) 排管重力式液体分布器

(b) 压力排管式

(c) 喷射式分布器

(d) 盘式孔流

(e) 槽式孔流

(f) 盘式溢流

(g) 槽式溢流

图 4-304 典型液体分布器结构

表 4-113　典型液体分布器的性能比较

项目	排管式		喷射式	盘式孔流	槽式孔流	盘式溢流	槽式溢流
图　　号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
推动力	压力	重力	压力	重力	重力	重力	重力
分布质量	中	高	低～中	高	高	低～中	低～中
适用喷淋密度/[$m^3/(m^2 \cdot h)$]	2.5～25	2.5～75		2.5～75	3.5～170	2.5～25	2.5～120
适用塔径/m	＞0.45	任意	任意	通常＜1.2	通常＞1.2	＜1.2	＞0.6
操作弹性	低	中	低	中	中	低	低
气流阻力	小	小	小	大	小	大	小
易堵程度	高	高	中～高	高	中	低	低
对水平度要求	低	中	无	液位低时大	液量低时大	高	高
腐蚀的影响	高	高	高	高	高	低	低
受液面波动的影响	无	小	无	中	中	高	高
液沫夹带	高	低	高	低	低	低	低
重量	低	中	低	大	中	大	中

4.17.2.3　槽式分布器

槽式分布器是体系对压降要求高或大直径填料塔中较常用的一种液体分布器，它的分布质量较高，压降低，适用的液体负荷较大，防堵性较好，操作稳定，弹性达 2.5 以上。

槽式分布器有一级槽式、二级槽式，见图 4-305～图 4-307。

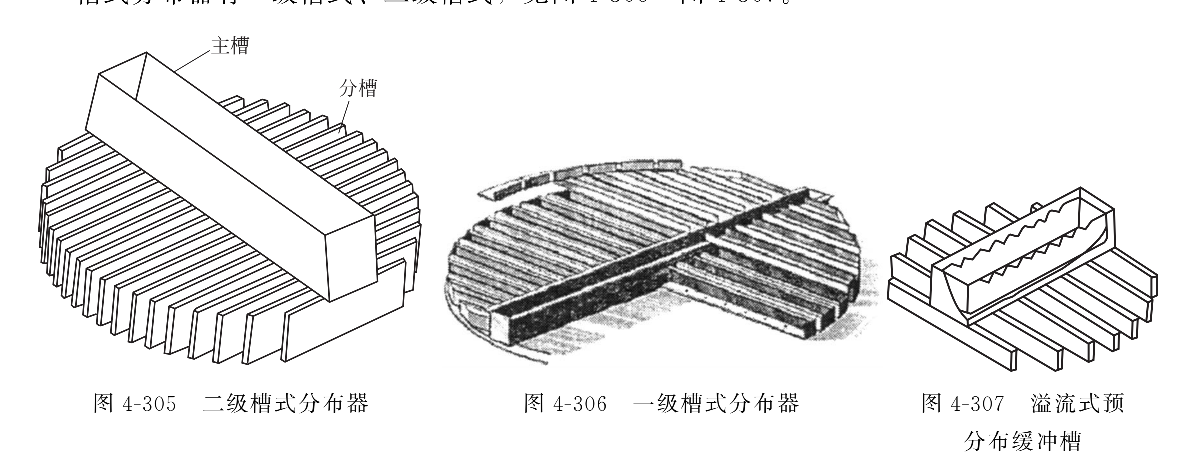


图 4-305　二级槽式分布器　　图 4-306　一级槽式分布器　　图 4-307　溢流式预分布缓冲槽

(1) 二级槽式

主槽为矩形截面的敞开长槽，长度略小于塔径，高度一般为 200～400mm，取决于弹性的要求。主槽置于分槽之上，见图 4-305，对于大直径或大液量的塔，可设两个或多个主槽。

主槽底部有布液孔将液体分配到各分槽，由于各分槽长度不同，相应分布液量不等，所以主槽对各分槽的布液孔数（面积）也不同，其计算见下文。布液孔的形式有底孔式与侧孔式，见图 4-308。

主槽中设预分布缓冲装置，以免进口液体的局部冲击影响液体的均匀分布，其形式有筛孔板式、填料式和溢流式。溢流式预分布缓冲槽（见图 4-307）在主槽中设预分布槽，入口液体在其中再溢出齿缝流入主槽。故缓冲性能好、主槽分布质量高，在高液体负荷下应用。

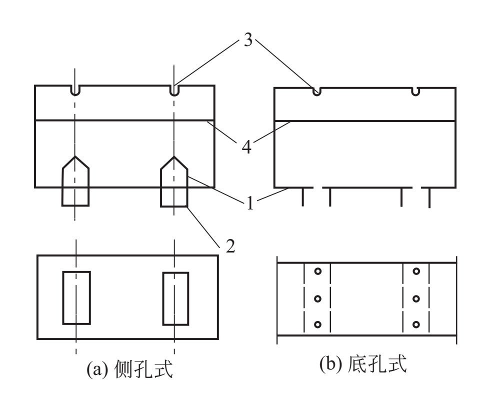


图 4-308 主槽布液装置

1—布液孔；2—导液槽定位板；
3—溢流口；4—防冲板

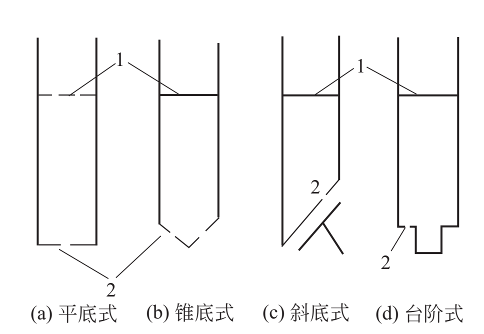


图 4-309 分槽布液结构（Ⅰ）

1—液位；2—布液孔

分槽的作用是将主槽分配来的液体均匀地分布到填料表面上。其形式有：平底式、锥底式、斜底式、台阶式等（见图 4-309）。其宽度因塔径尺寸、液体流量和要求的停留时间而不同，一般为 30～100mm，分布器的分槽高 200～400mm。为了防止进液处液面湍动及液面落差，分槽内也可设稳流板，距上面的溢流孔高＞100mm，稳流板长度一般为分槽长度的一半。

（2）一级槽式

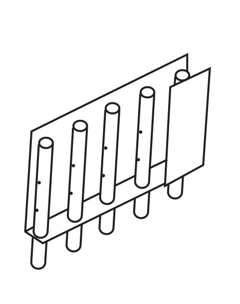
一级槽式液体分布器也即连通槽式分布器，见图 4-306。其结构紧凑，占位低，主槽与分槽互相连通，各处液位高度 一致。布液结构、主槽内预分布缓冲结构均同二级槽式。

（3）布液结构

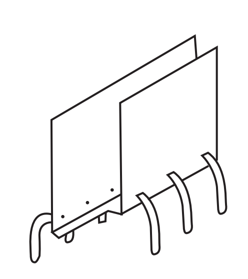
分槽上的布液结构对分布质量至关重要，因而提出了多种形式。

① 底孔式。见图 4-309，（a）式易堵。（b）式易随液位高度而改变落点，故尚应附有挡液板。（c）式的挡液板可使分散情况改善。（d）式抗堵且受风速的影响小。

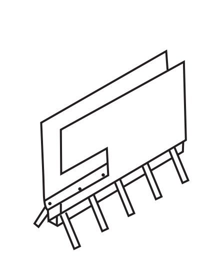
② 侧孔导管式。见图 4-310，布液孔开在槽上（或管的侧面），以导液管罩在孔上并将液体引至一定的地点，结构较复杂而分布质量较好，且使液体不易起沫夹带。导液管的直径要大于布液孔直径。



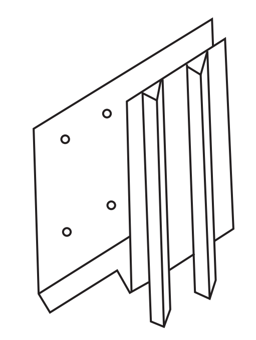
(a) 内管式布液结构



(b) 侧孔弯管式布液结构



(c) 侧孔直管式布液结构



(d) 侧孔角钢板式布液结构

图 4-310 分槽的布液结构Ⅱ——侧孔导管式

③ 侧孔挡板式。见图 4-311，液体自槽侧的布液孔射到挡板上，使其呈膜状散开流下滴落至填料表面，变点分布为线分布，提高了分布质量（但要保证挡板下沿的水平），有时在挡板或导液管的下方附设金属网，使分布效果更好。

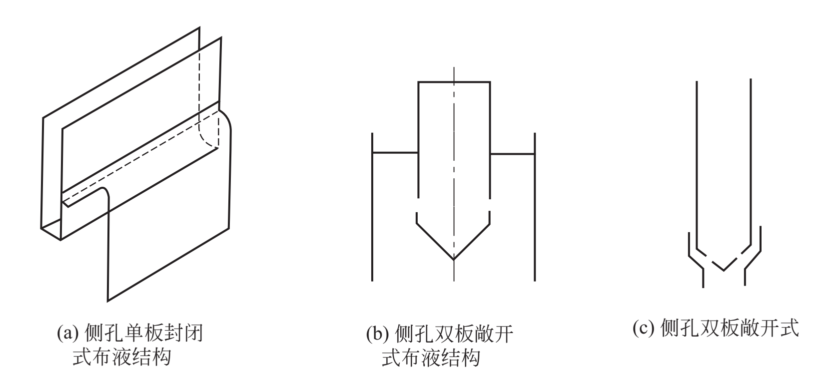


图 4-311　分槽的布液结构Ⅲ——侧孔挡板式

(4) 槽式溢流堰型分布器

其结构见图 4-302，其特点是侧壁上开倒三角形或矩形溢流堰。随着液面的升高，液体流出的面积增大，因而操作弹性较大，一般可达 4∶1。但每个堰的液体流量也大，淋液点数较少，分布质量较差，一般用于对传质要求不高的填料塔中。分槽宽度 100～120mm。

(5) 液体穿孔或越堰的流量计算

① 液体穿过小孔的流量与孔面积 A_o 及孔上液位高度 H 有关，以式（4-262）表示

$$Q = C_o A_o \sqrt{2gH} \tag{4-262}$$

式中　$A_o = n \cdot \frac{\pi}{4} d_o^2$，$m^2$；

n——孔数；

d_o——孔径，m；

Q——液体流量，m^3/s；

H——液位高度，m；

C_o——孔流系数。

C_o 随小孔形状（壁厚、边缘尖锐与否等），与液体雷诺 Re 数有关。对薄壁钻孔 C_o 取 0.62～0.63，对冲压孔 C_o 取 0.707[157]，文献［158］在 3mm 厚的钢板上钻 ϕ4mm、6mm、8mm 孔，测得孔流系数 C_o 与 Re 的关系为

$$C_o = 0.7077 - 3.8663 \times 10^{-6} Re \tag{4-263}$$

上式适用于 Re=2500～12000，其它形状孔的 C_o 见文献［153］。更为精准的方法是：各专利商根据其制造工艺，积累测试数据，修 E 通用模型获得的孔流系数。

由式(4-262) 及 C_o、H、Q 之值即可定小孔 d_o 及 n。一般 d_o 不得小于 3mm，通常要求 d_o>5mm为宜，要保证孔径的加工精度，并打磨孔的毛刺。

可用图解法[159]快速确定布液孔直径，见图 4-312(a) 及图 4-312(b)。根据任务要求的喷淋密度，由图 4-312(a) 上图纵坐标引水平线向右与规定的布孔密度线相交，由交点垂直向下与图 4-312(a) 下图的液位高度线相交，再水平向左交下图纵坐标即得布液孔径。此图可方便地调整 d_o、H 等的关系。对于侧板式布液结构，图 4-312(b) 给出了喷淋密度、布液孔密度（VD）和液位高度与孔径的关系。若喷淋密度为 $2.3m^3/(m^2 \cdot h)$，要求的正常 VD=160 个/m^2，液位 20mm，由图 4-312(a) 上得 d_o=3.3mm，而图 4-312(b) 上得出 d_o=5.3mm，相应的侧板式出液孔数为 $160 \times \left(\frac{3.3}{5.3}\right)^2$=62 个/$m^2$。即这 62 个 ϕ5.3mm 的侧板式出液孔的分布

质量相当于 $VD=160$ 个/m^2、$\phi3.3$mm 孔的正常分布器。

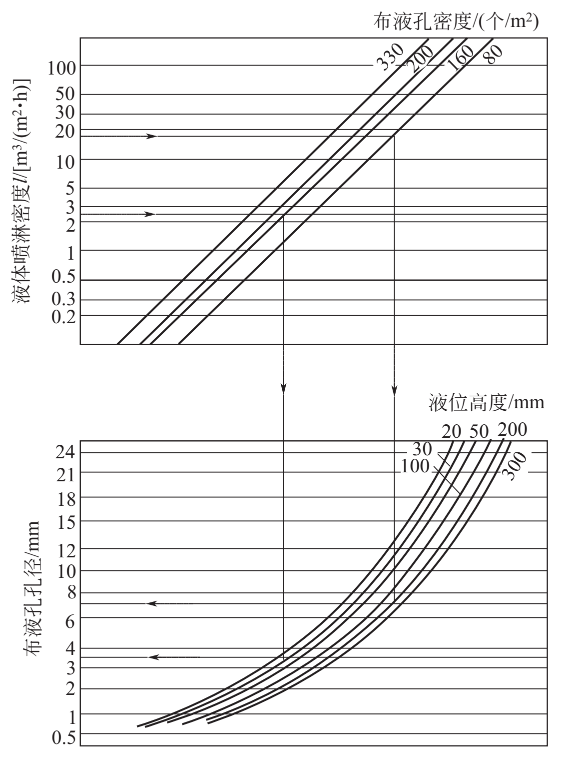


图 4-312(a) 图解法确定布液孔尺寸

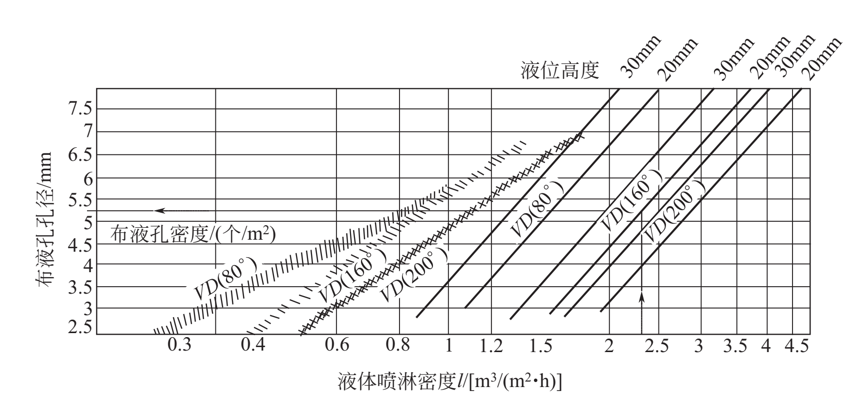


图 4-312(b) 侧板式布液孔图解

② 越堰溢流的计算

溢流堰的形式有三种：矩形、三角形、梯形，见图 4-313。堰的流量公式如下。

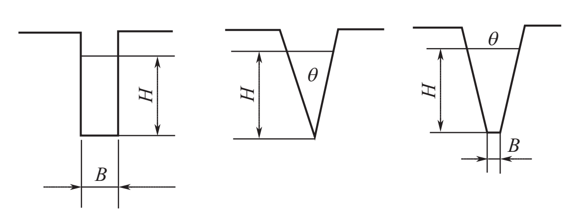


图 4-313 溢流堰的形式

矩形堰

$$Q=\frac{2}{3}C_{\mathrm{d}}B\sqrt{2g}H^{1.5} \tag{4-264}$$

三角形堰

$$Q=\frac{8}{15}C_{\mathrm{d}}\sqrt{2g}\tan\frac{\theta}{2}H^{2.5} \tag{4-265}$$

梯形堰

$$Q=\frac{2}{3}C_{\mathrm{d}}\sqrt{2g}H^{1.5}\left(B+\frac{4}{5}H\tan\frac{\theta}{2}\right) \tag{4-266}$$

式中 Q——流量，m^3/s；　θ——V 形夹角，(°)；

B——宽度，m；　C_{d}——流量系数。

对窄的矩形堰（$H>B$），可取 $C_{\mathrm{d}}=0.579$。若 $B<2H$，液体趋近堰的速度≤0.6m/s，液面顶部高于槽底>$3H$，则 $C_{\mathrm{d}}=0.62(B-0.2H)$。三角堰与梯形堰 $C_{\mathrm{d}}\approx0.58$，当堰壁倾斜时（见图 4-314）$C_{\mathrm{d}}$ 还应乘一修正系数 k，k 值见表 4-114。

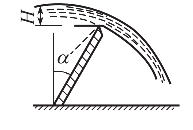


图 4-314　堰倾斜角

表 4-114　修正系数 k 值

ctgα	2	1	0.67	0.33	0	−0.33	−0.67
k	1.13	1.11	1.08	1.04	1	0.96	0.94

孔口流股的轨迹可按抛物线方程计算

$$x^2=4\varphi^2Hy \tag{4-267}$$

式中，x、y 为流股形心至出口形心的水平距离与垂直距离；φ 为孔口流速系数，对薄壁孔，$\varphi\approx0.97$。

（6）槽式分布器设计安装注意点

① 保持各槽的水平度误差≤0.1%，故应有调节各槽水平度的装置。

② 槽中液位最大高度应低于槽上沿 25mm 以上，考虑到液位波动，设计液位最好为槽高的 70%以下。亦可以按 10%～15%孔被堵塞而计算液位高度。最低液位必须高于布液孔 15mm 以上，否则会使分布质量严重下降。

③ 在高压、高液量或液体易起泡时，液体会夹带气流进入分布槽，导致液面不稳定、不均匀。此时进液管、主槽上应有适当的分离装置。

④ 为避免设计及加工失误，分布器在进塔安装前应进行分布性能检测，以便观测各槽的水平度和布液均匀性。

4.17.2.4　管式分布器[106]

常用的管式分布器为排管式，按推动力分又有重力式与压力式两种。流出方式均为孔流式，这类分布器的优点是：气流通道大、气阻小、结构简单、加工方便、易于支承、造价较低、占空间小、喷淋点较多、对水平度的要求较低，在设计的流量范围内分布质量好。其缺点是：允许的喷淋密度≤$25m^3/(m^2 \cdot h)$，操作弹性比较小，为 2～2.5，孔口流速不得高于 1.2～1.8m/s，设计的工艺计算比较复杂，对物料的要求高，不允许含固体杂质、不能夹带气（汽）体、不能对孔口有腐蚀性。

液体在多孔直管中的流动为变质量流动，管内压力一方面因摩擦阻力而降低，另一方面又因动量（速度）变化而升高。因而随管内流速与面积、孔口流速与面积的不同呈复杂的变化，

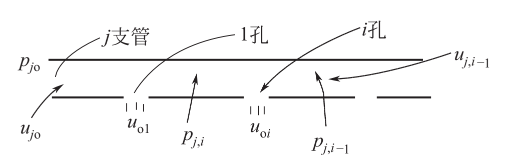


图 4-315　支管开孔

其行为可用修正动量方程描述[160]，设管进口端液体压力为 p_o，由动量方程可得管内的压力分布（参见图 4-315）为

$$\frac{p_{ji}}{\rho u_o^2}-\frac{p_{jo}}{\rho u_o^2}=k_i\left[1-\left(1-\frac{i}{n}\right)^2\right] \tag{4-268}$$

或

$$\frac{\Delta p_{ji}}{\rho u_o^2}-\frac{\Delta p_{jo}}{\rho u_o^2}=k_i\left[1-\left(1-\frac{i}{n}\right)^2\right] \tag{4-269}$$

式中　$\Delta p_{ji}=p_{ji}-p_a$，$\Delta p_o=p_{jo}-p_a$；

p_a——管外压力，Pa；

u_{jo}——管入口端液体流速，m/s；

i——距入口端第 i 个孔（i 号孔）；

n——管上小孔总数；

k_i——动量摩擦修正系数，由实验得，$k_i=0.605-0.0109\dfrac{u_{oi}}{u_{ji-1}}$；

u_{oi}——i 号孔孔速，m/s；

u_{ji-1}——$i-1$ 号孔前管内流速，m/s。

设第 i 个孔口的穿孔压降为 i 孔前后管内压力的平均值与管外压力之差，即 $\overline{\Delta p_i}=\dfrac{p_{i-1}+p_i}{2}-p_a$

$\overline{\Delta p_i}$ 与孔速 u_{oi} 间的关系为孔流公式

$$\overline{\Delta p_i}=\xi_i\frac{\rho u_{oi}^2}{2} \tag{4-270}$$

若 $u_{oi}/u_{i-1}\leqslant 2.88$

$$\xi_i=2.86\left(\frac{u_{oi}}{u_{i-1}}\right)^{-0.3188} \tag{4-271}$$

若 $u_{oi}/u_{i-1}>2.88$

$$\xi_i=2.03-0.00769\left(\frac{u_{oi}}{u_{i-1}}\right)$$

实验得出 $\dfrac{\Delta p_o}{\rho u_o^2}$ 对管孔分布均匀性有很大影响，故定义它为分布准数 Mo。

$$Mo=\frac{\Delta p_o}{\rho u_o^2}\approx\frac{1}{2}\xi_1\frac{D_1^4}{n^2d_o^4} \tag{4-272}$$

Mo 与分布不均匀度 M_f 有如下实验关系

$$Mo\leqslant 17.5 \qquad M_f=0.1776Mo^{-0.396} \tag{4-273}$$

$$Mo>17.5 \qquad M_f=0.0571-7.65\times10^{-6}Mo \tag{4-274}$$

可见 $Mo>17.5$ 以后，M_f 下降很小。称 $Mo=17.5=Mo_c$ 为临界分布准数。

排管式分布器设计方法如下。

(1) 初步设计

① 初定孔径 d_o。

$$d_o=\sqrt{\frac{Q}{\pi/4Nu_{om}}} \tag{4-275}$$

式中　Q——总流量，m^3/s；

N——总孔数，$N=A_T \cdot dpd$，其中 A_T 为塔截面积，m^2，dpd 为淋液点密度，个/m；

u_{om}——小孔平均孔速，m/s。按 $u_{om} \leqslant 1.2 \sim 1.8$m/s 选取。

② 初定孔间距 t，m

$$t=c \cdot dpd^{-0.5} \tag{4-276}$$

式中　dpd——喷淋点密度，点/m^2。

对正方形排列，$c=1$；对等边三角形排列，$c=1.075$。

③ 孔的布置，圆整，孔径为 3～12mm，常用 5～8mm。

④ 初定管子尺寸

重力式分布器的液位管内流速＜0.3m/s，管高按最大流量下的液位高×1.12～1.15［按式(4-260）计算］，一般为 200～500mm。

主管内径按式(4-272）计算，n 值取支管数的一半，d_o 取支管内径，Mo 可根据要求的 M_f 值从式(4-273)、式(4-274）计算，也可用 $Mo=Mo_c$ 计算，经圆整后按标准选取。为使液体分布均匀并简化计算，可取主管流速≤0.2～0.3m/s，支管流速≤0.15～0.2m/s，支管截面积要大于两倍以上布液孔总面积，其公称直径一般为$DN15$～$DN45$。

（2）结果核算

① 计算支管流量。按均布原则分配各支管流量，即

$$q_j=Q\frac{n_j}{N} \quad m^3/s \tag{4-277}$$

式中　q_j，n_j——j 支管流量与孔数；

Q，N——总流量与总孔数。

② 计算各支管始端的压降 Δp_j 和支管速度 u_j

$$u_j=q_j/\frac{\pi}{4}d_j^2 \tag{4-278}$$

$$\Delta p_j=\xi_j\ \frac{\rho u_{om}^2}{2} \tag{4-279}$$

式中　ξ_j 取 2；d_j——支管内径，m；

u_{om}——孔口平均流速，m/s。

③ 逐孔计算穿孔压降 $\Delta p_{j,i}$ 和穿孔速度 $u_{oj,i}$。联立式(4-268)～式(4-271）可解得 $\Delta p_{j,i}$ 和 $u_{oj,i}$。j 支管 $i=n$ 号孔口后的支管速度 $u_{j,n}$ 由式(4-278）计算

$$u_{j,n}=\frac{q_j-\frac{\pi}{4}d_o^2\sum_{i=1}^{n}u_{oj,i}}{\pi/4d_j^2}=u_j-\left(\frac{d_o}{d_j}\right)^2\sum_{i=1}^{n}u_{oj,i} \tag{4-280}$$

若 $u_{j,n}$ 接近于零，则认为结果有效，否则应调节 u_{om} 重新确定孔径直至 $u_{j,n}$ 接近零值。

④ 计算M_f 值

按

$$M_f=\left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{q_{j,i}-\overline{q}}{\overline{q}}\right)^2\right]^{1/2} \tag{4-281}$$

其中

$$\overline{q}=Q/N,q_{j,i}=u_{oj,i}\times\frac{\pi}{4}d_o^2$$

计算 M_f 值，若达到 $M_f \leqslant 0.07 \sim 0.08$，即认为分布质量达到要求，否则调整 u_{om} 或 t 重新计算。

（3）计算机辅助设计

从上述过程可见，设计一个性能优良的排管式分布器需对其结构参数和流动参数作多次调整，计算工作量很大，故应用计算机进行辅助设计，图 4-316 为文献［106］所提出的程序框图。

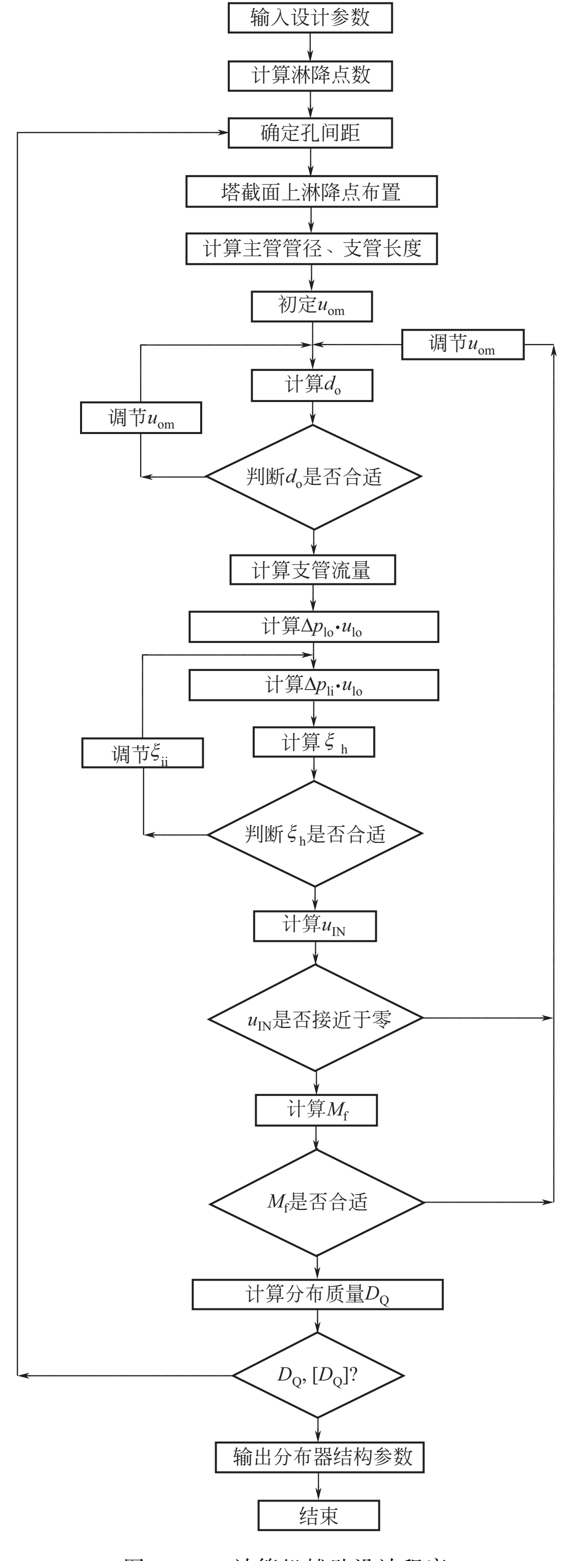


图 4-316　计算机辅助设计程序

4.17.2.5　盘式分布器[161,71]

盘式分布器有盘式孔流（孔盘式）和盘式溢流（堰盘式）两种，见图 4-304（d）、（f），液流推动力均为重力，其主要构件有液体分布盘和升气管，分布盘可水平地固定于支承环上，亦可固定于塔壁伸出的支耳上，留出盘与塔壁的环形通道以扩大气流通过面积。孔盘式的盘底均布许多淋液孔，而堰盘式则于升气管顶侧壁开三角形溢流堰。升气管有圆形和矩形两种，后者常用于直径＞1.2m 的大塔。

盘式分布器的优点是：均布性能好，操作弹性大（可达 4），最大喷淋密度可达 $75m^3/(m^2 \cdot h)$。缺点是气流通道面积较小，气阻较大，结构较复杂，孔口易被堵塞，大尺寸整体分布盘不易调平。

（1）升气管设计

升气管截面积一般占塔截面积的 15％～25％，其压降$\left(\dfrac{\Delta p}{\rho_L g}\right)$控制在 6.5mm 液柱以下。升气管气流阻力 Δp（Pa）可按以下两式计算。

$$\Delta p=\zeta \frac{1}{2}\rho_V u^2 \tag{4-282}$$

当升气管上部有挡液板时 $\zeta \approx 2.5$，否则 $\zeta \approx 1.5$[161]，u 为升气管内气速（m/s）。

文献［79］提出按式(4-183) 计算升气管压降 h(m 液柱)。

$$h=0.1258(\rho_V/\rho_L)u^2 \tag{4-283}$$

式中　ρ_V，ρ_L——气、液密度，kg/m^3。

圆形升气管的直径一般采用 100～150mm，大尺寸升气管必须在其下方引入导液管以改善液体分布。矩形升气管的宽度一般在 80～150mm，视淋液点密度而定。

升气管的高度要高于盘中液位高度 25～50mm。一般升气管高度为 150mm，当操作弹性要求高时可达200～250mm。正常液位为升气管高度的 50％～70％。

（2）淋液孔设计

分布盘底的淋液孔直径应大于 5mm。以防堵塞，对布液点密度要求不高的塔，孔径可达 12mm，若物料很清净且布液点密度要求高亦可小到 3mm。

孔数 N、孔径 d_o 与液位高 H 的关系可用式(4-262) 计算，但应扣除升气管压降 Δp，即

$$Q=C_d N \frac{\pi}{4}d_o^2\sqrt{2g[H-\Delta p/(\rho_L g)]} \tag{4-284}$$

由上式可见，当 Δp 很大时，液流推动力下降，严重时可造成分布器液泛。

淋液孔上的最低液位应大于$\left(0.02+\dfrac{\Delta p}{\rho_L g}\right)$（m），否则会使分布质量大大下降。

（3）溢流式分布器

溢流式分布器多在升气管上端开 V 形切口作为溢流口，见图 4-304，这样气、液同走升气管易形成雾沫夹带甚至液泛，故只适用于低气速的场合。合理的设计是在盘上设许多溢流管，见图 4-317，溢流管直径 20mm，上端 60°倾斜，下端距填料表面 10～30mm。在分布盘上方 20～30mm处开直径＞3mm 的小孔。这种形式的盘式分布器操作弹性可达 10，不易堵塞，可防止夹带，性能较好。

溢流堰的流量计算式参见式(4-264)、式(4-265)，但其中推动力应修正为$\left(H-\dfrac{\Delta p}{\rho_L g}\right)$，$\Delta p$

为升气管阻力（Pa）。

溢流盘式分布器对液面波动和分布器水平度极为敏感。因溢流量正比于液位高度的 2.5 次方，而且液位高度很低，所以水平度稍差即会引起大规模分布不良。分布器应装有水平调节装置。

液体进料的冲击会使液面波动，而影响分布质量。故应采取适当的结构降低进料速度和冲击。

V 形溢流孔的角度一般在 30°～60°，最小和最大处理量下操作的液位应分别保持在 V 字尖角 25mm 和 75mm 左右。

3 1 2

图 4-317　高弹性盘式分布器结构

1—升气管；2—溢流管；3—小孔

（4）槽盘式防堵液体分布器[162]

天津大学综合了盘式分布器和侧孔导管型槽式分布器的结构，开发了槽盘式气液分布器，见图 4-318。其特点是在矩形升气管侧壁开孔，并以角钢形导管将孔罩住。据试验，无导管 ϕ5mm 侧孔在升气管中气体动能因子 $F=4.38\mathrm{m/s}\cdot(\mathrm{kg/m^3})^{0.5}$ 时，将全部成雾沫夹带，而有导管的情况下其夹带的 $F\geqslant 26.3\mathrm{m/s}\cdot(\mathrm{kg/m^3})^{0.5}$。

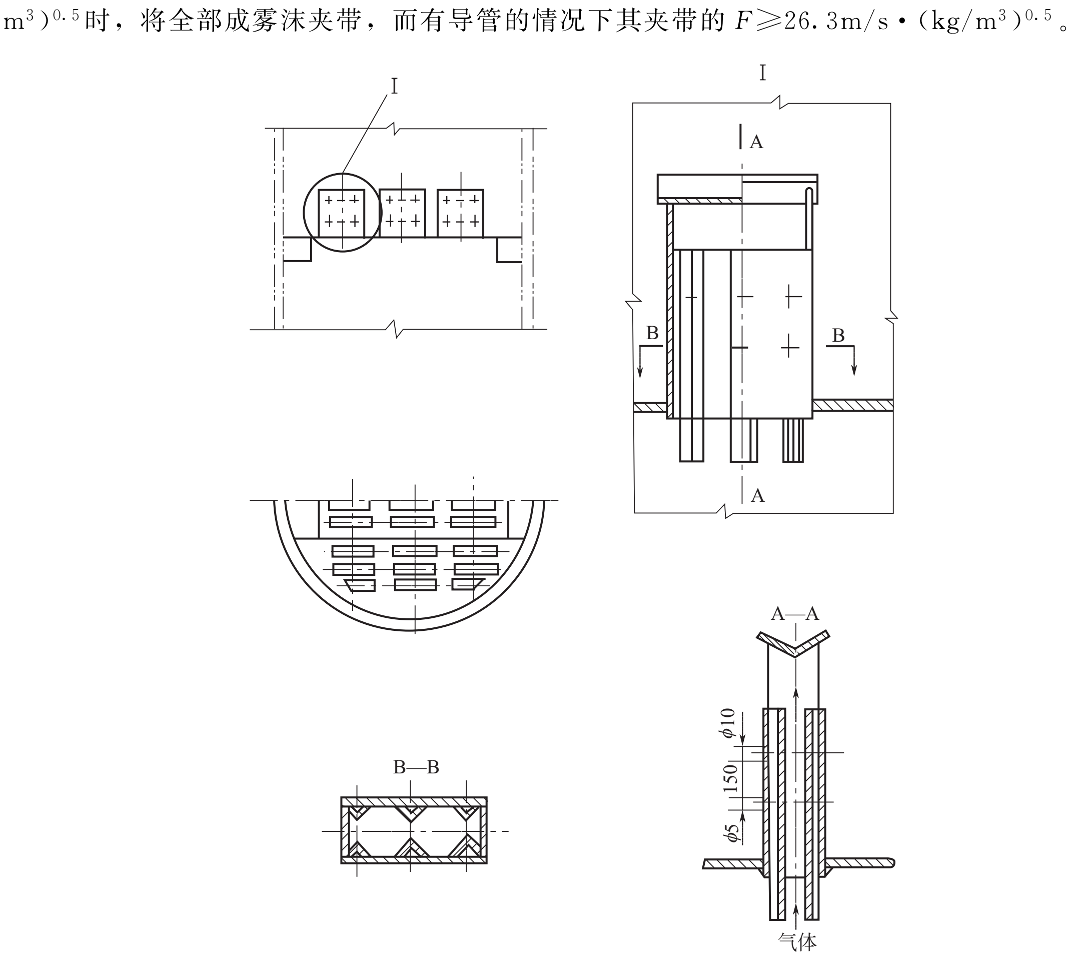


图 4-318　槽盘式气液分布器

导液管要伸至盘板下方，其伸出长度为最小伸出长度 $l_{\min}$ 的 2 倍。$l_{\min}$ 按下式估算。

$$l_{\min}=\left(\frac{u_{\mathrm{o}}A_{\mathrm{o}}}{u_{\mathrm{c}}}-a\times b\right)\frac{1}{2(a+b)}\qquad \mathrm{m} \tag{4-285}$$

式中　u_o，A_o——升气管中的气速（m/s）和面积（m^2）；

$u_c = 4.38/\sqrt{\rho_V}$，m/s；

a，b——升气管长度、宽度，m。

槽盘式分布器兼有液体收集、液体分布、气体分布三种功能，其占高度低、防夹带、抗堵塞，操作弹性高（5～10）、分布质量好（要保证小孔高度一致）。现已用于直径 4.2～8.4m 的炼油减压蒸馏塔中。

（5）防泡沫型分布器

某些蒸馏塔加料液中含有气体或进料后产生闪蒸，而产生许多泡沫。所以这种分布器需要有气液分离的装置，图 4-319 所示为其一种，由图可见，分布器上设有挡液堰板，进料加在分布器四周，用堰板挡住很高的泡沫层，在液体流入分布孔以前将气体分离出来，这种结构能促进液体搅动并脱除气体。挡板高度一般为150～300mm。

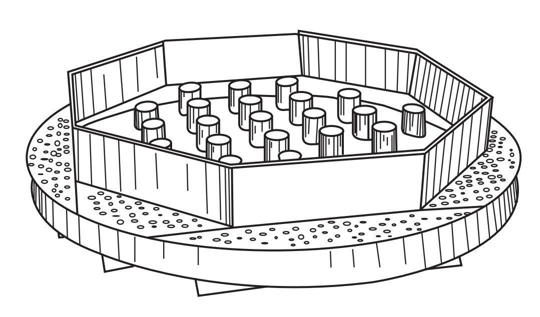


图 4-319　防泡沫型分布器

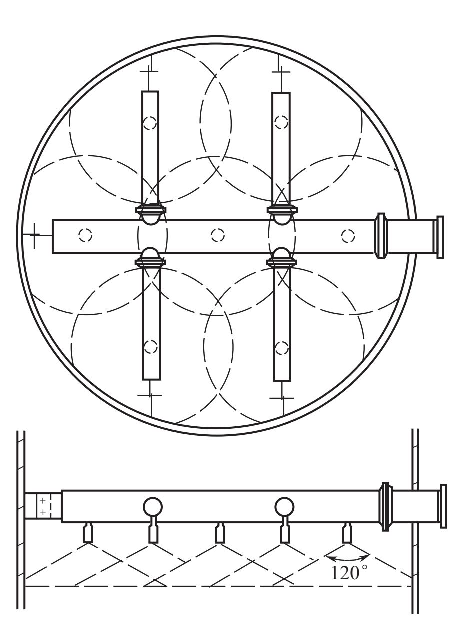


图 4-320　喷嘴式分布器安装

4.17.2.6　喷射式分布器[71]

喷射式分布器是液体在加压下通过喷嘴而分散成小液滴，分布于填料顶层。为了保证液滴均匀，防止雾化及喷溅，使用压力不要大于 98kPa，液体最小喷淋密度为 $15m^3/(m^2 \cdot h)$，操作弹性为 2，其特性见表 4-113。目前常用于大直径冷却塔及炼油的常减压蒸馏塔中。

喷射式分布器的关键部件是喷嘴，目前大都是专利产品。分布器设计需考虑喷嘴的布置、喷射角度、液体流量等因素，见图 4-320。喷嘴至填料的塔内空间尺寸的高度为 300～800mm。

4.17.3　填料塔液体收集及再分布装置

4.17.3.1　填料层的分段

填料层高度过高，沟流壁流趋于严重，气、液相径向浓度差加大，传质效率下降。故对较高的填料层分成几段，中间设置液体收集-再分布装置，使下段填料层浓度均匀、分布均匀，

也方便气相有一横向混合的空间，以减少放大效应。

一般按经验推荐的分段高度 h 见表 4-115[72]。

表 4-115　分段高度

散堆填料	h/D_T	h_{max}/m	规整填料	h/m
拉西环	2.5～3	≤6	Mellapak 250Y	6
矩鞍	5～8	≤6	500(BX)丝网	3
鲍尔环	5～10	≤6	700(CY)丝网	1.5
阶梯环	8～15	≤6		
环矩鞍	8～15	≤6		

通常 15～20 块理论板的填料层高度应设置一个再分布器[71]。Billet 认为应由设置分布器所增加的费用与塔体及填料高度所节省的费用综合权衡而得出塔料分段数[79]。

4.17.3.2　液体收集器

收集器的作用：① 收集填料层中的液体，供侧线采出；② 使液体混合，使进入下段填料的液体组成相同，降低因局部气液分布不均而造成的效率损失。

收集器的形式主要有两种。

① 斜板式。结构见图 4-321，以斜板接收从填料层中下流的液体，导入塔周边的环形集液槽，由此引出塔外或引至再分布器。斜板在塔截面上的投影要覆盖整个塔截面，并稍有重叠。

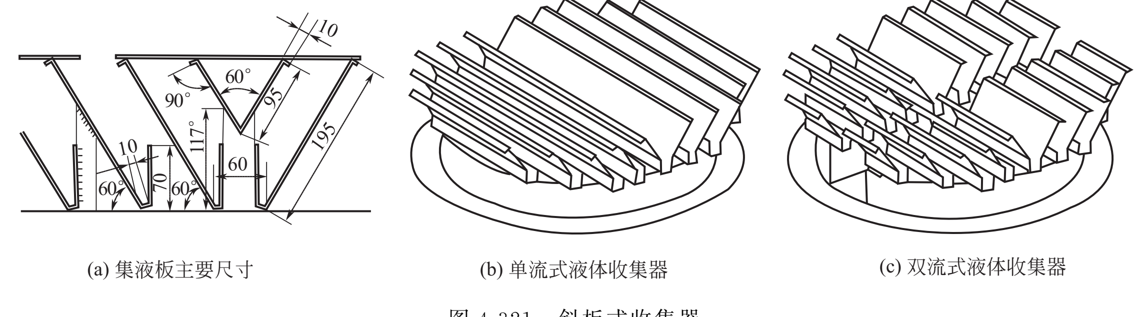


图 4-321　斜板式收集器

斜板式收集器的特点是：自由截面大、气阻小，适于真空操作。它同时具有一定的气体分布作用，但塔径小时易形成偏流。

② 升气管式。其结构与升气管盘式液体分布器相同，只是升气管上方要设挡液板，以防上液体从升气管中落下。如要求液体全部导出，盘上不开布液孔。可将填料支承和液体收集器结合为一体，以减少所占空间，但应防止填料堵塞收集器上的气体通道。

4.17.3.3　液体再分布器

液体再分布器的结构原则和液体初始分布器相同，但需与适当的液体收集器和填料支承配套使用，总的要求是收集与混合液体，消除壁流，实现液体的均匀分布，且要求气阻小，占塔内空间少。

（1）盘式再分布器

与盘式液体收集器结构相同，只是盘上打孔以分布液体。槽盘式液体分布器（图 4-318）集收集器、液体再分布器与气体分布器三种功能于一身，是性能较好的盘式再分布器。但其对液体的均匀混合程度，稍逊于斜板复合式（见图 4-322）。

（2）斜板复合式再分布器

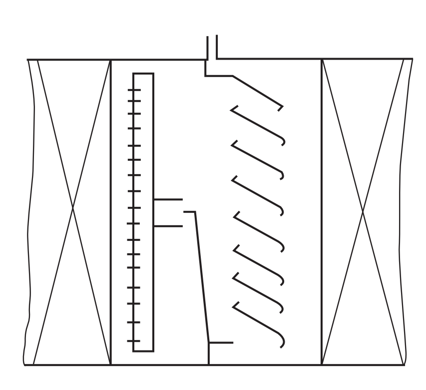


图 4-322　斜板-槽复合式收集分布器

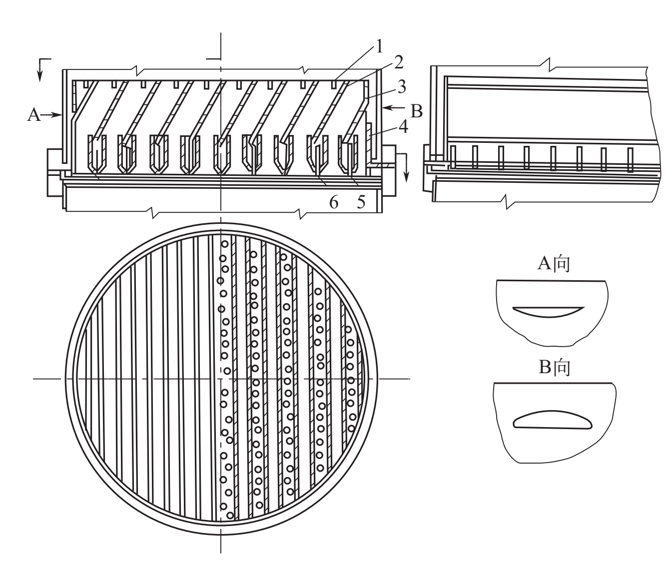


图 4-323　斜板式支承-收集-再分布器

1—支承栅板；2—导流-集液板；3—圆筒；
4—环形槽；5—分布槽；6—溢流管

图 4-322 所示为斜板收集器与槽式分布器的结合，液、气可达均匀混合，但所占空间较大。图 4-323 所示为另一种斜板式支承、收集、再分布器的结合体。导液-收集板又起支承填料的作用，分布槽既作收集槽又作再分布槽，塔壁环形槽收集壁流液体，又流入分布槽。分布槽内的溢流管在液量大时参与分液，增大了弹性和布液点数。

（3）壁流收集再分布器

对于小直径塔，壁流占总液量的比例大，对传质效率的影响也大，故收集壁流使其回归填料中甚为重要，其形式有截锥式与玫瑰花式，见图 4-324、图 4-325。玫瑰花式具有自由截面较大，分布点较多，液体处理能力较大，不易被堵塞等优点。

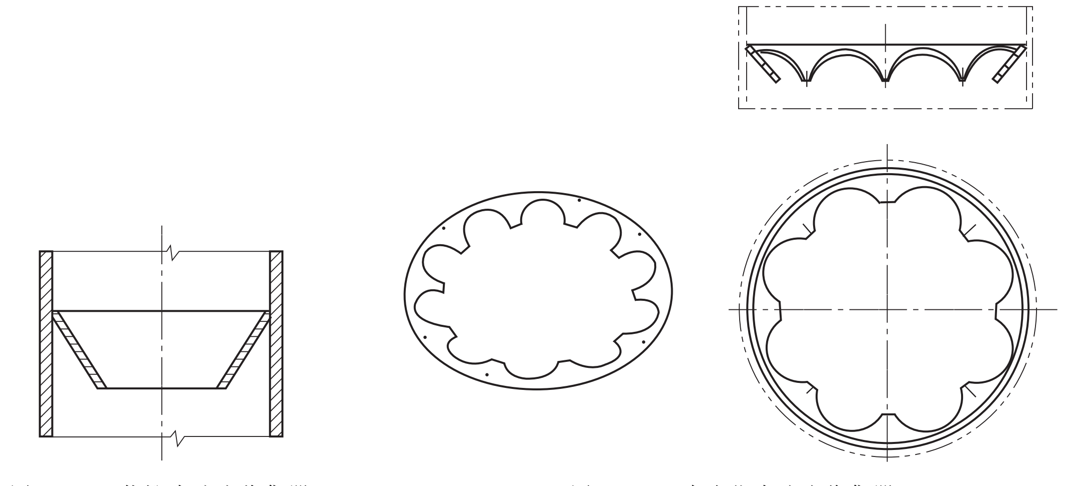


图 4-324　截锥式壁流收集器

图 4-325　玫瑰花式壁流收集器

4.17.4　填料支承装置

填料支承的作用是托起并支承填料的重量。对其要求有：① 足够的强度和刚度；② 能阻止填料落下而其自由截面大于填料空隙率，防止在填料与支承的交界面处首先发生液泛，进而

导致整个填料层的液泛；③ 阻力小（压降＜20Pa）；④ 有利于气、液的均布；⑤ 结构简单、易于安装；⑥ 耐腐蚀。

支承装置的结构有：① 栅格式；② 气液分流式；③ 规整填料式等。

（1） 栅格式

用扁钢或其它栅条垂直排放组合而成，见图 4-326。栅条间距小于填料尺寸，或覆以粗网，以阻止散装填料落下，其高度按简支梁均布载荷计算。

栅格支承的优点是：结构简单，制造容易、造价较低，开孔率较大；适于规整填料的支承。支承散装填料时，其自由截面易被填料挡住，从而减少了有效气液通道面积，易引起液泛，此时应在栅格上整齐排列几层散装填料。

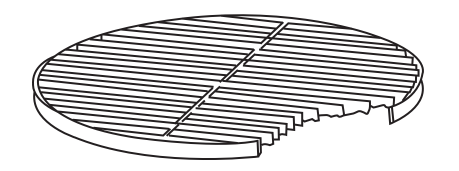


图 4-326(a)　整体式支承栅板

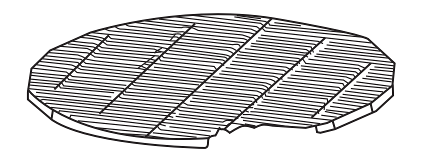


图 4-326(b)　分块式支承栅板

（2） 气液分流式

这种支承有波纹式、驼峰式（气体喷射式）、管孔式等。其特点是支承面高低不一，气体由上部（峰）射出，液体由下部（谷）流下，互不干扰，避免液泛。这种支承的气液通道面积可超过塔横截面积 100%，故气流阻力很小。

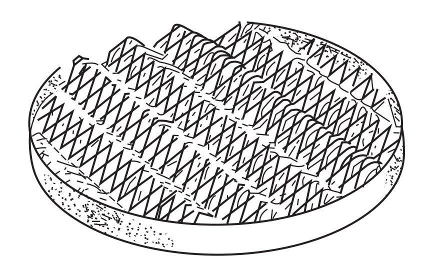
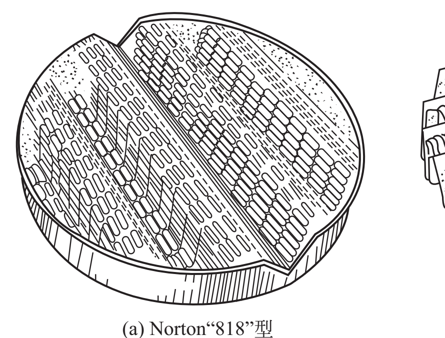
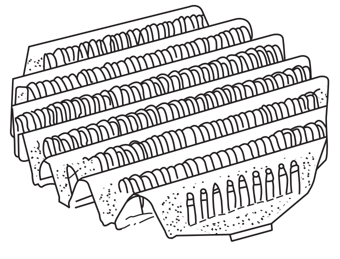


图 4-327　板网波纹式支承

图 4-327 所示为板网波纹式支承。国内目前钢板网的最大厚度：碳钢为 8mm；不锈钢为 6mm，波纹高度 25～50mm，波距大于 50mm。一般适用于小直径的塔。图 4-328 为梁式网孔支承板，也多用于小直径塔。



(a) Norton“818”型



(b) Norton“819”型

图 4-328　梁式网孔支承板

图 4-329 所示驼峰式支承是目前应用最广的散装填料支承，适用于 1.5m 以上的大塔。详细结构参见我国已颁有的行业标准，梁式气体喷射式填料支承板 HG/T 21512—90。

孔管式支承类似升气管式分布器，见图 4-330。这种支承对气体有均布作用，一般应用于小塔。

（3） 波纹填料梁式

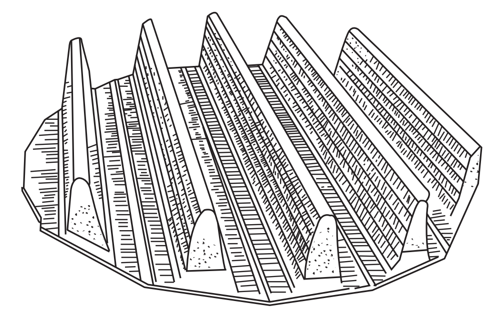


图 4-329　驼峰式支承装置

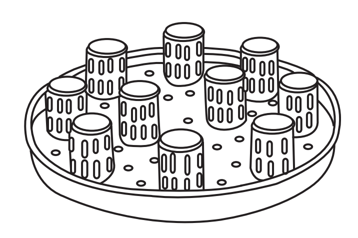
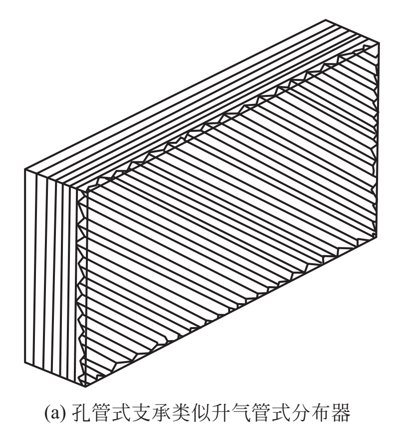
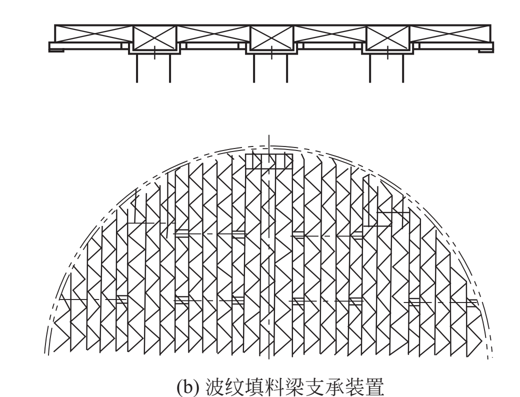


图 4-330　孔管式填料支承装置

用厚度约 6mm，高 100～200mm 的金属板压成 70-125Y 型波纹填料，并使每一组板组焊成一体，成梁状。它具有很好的强度与刚度，能支承散装填料，同时兼有传质作用与气体分布作用。其结构见图 4-331。



(a) 孔管式支承类似升气管式分布器



(b) 波纹填料梁支承装置

图 4-331　波纹填料梁式支承

4.17.5　填料压板和床层限制器

填料层在高气速的冲击下，尤其对瞬时气流波动或发生液泛时，易发生松动、跳动、振动，甚至吹出。有时与之相接的部件也可能振动而损坏。所以在填料层顶部必须设置填料压板或床层限制器以保持床层高度不变。

(1) 填料压板

对于陶瓷或石墨等脆性散装填料用填料压板系自由放置于填料顶部，借其自重将填料压紧。由于散装填料在操作过程中会下沉，此时压板也跟着下沉，防止填料层松动。

压板的形式有栅格型和板网型。要求直径小于塔内径 20mm 左右，空隙率大于 70%，单位面积的重量≥1100Pa，栅格条的间距或网孔直径为填料直径的 0.6～0.8 倍。

对直径大于 1.2m 的塔，简单的网板结构不能达到要求的重量，一般要加金属块压重(图4-332)。

(2) 床层限制器

用于金属与塑料的散装填料及所有规整填料。由于这些填料不会破碎、下沉，又有弹性，因此床层限制器要固定于塔的内壁上。对小塔可用螺钉固定于塔壁，而大塔则用可调高度的螺栓固定在支耳上。

散装填料的床层限制器与填料压板结构基本相同，也分栅格和板网两种（或二者的结合），

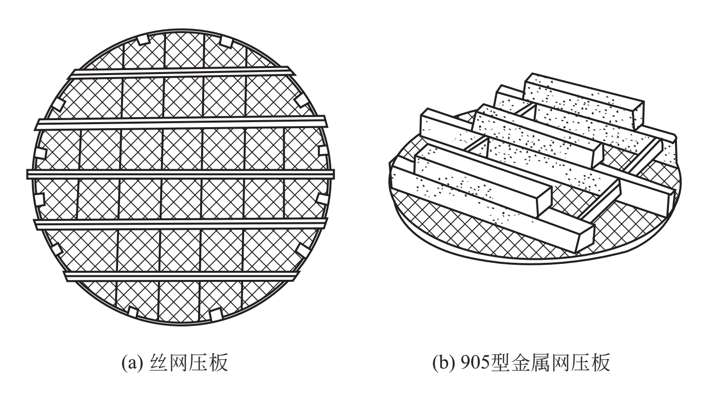


图 4-332　丝网压板

见图 4-333。规整填料因其整体性，无需很密的栅格与网，栅条间距 100～500mm，高度 50mm 左右。栅条圈用厚 4～6mm 的扁钢弯制，见图 4-334。

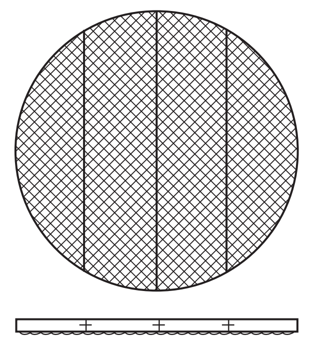


图 4-333　散装填料床限制器

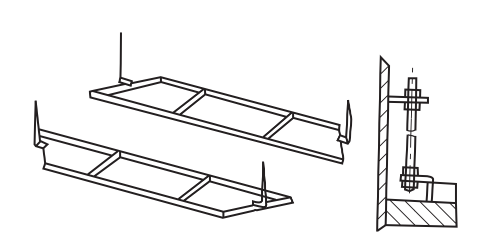


图 4-334　大塔分块式床层固定栅板

4.17.6　气、液进出料管

气、液进出料管结构是否合适，对塔的操作亦有不同程度的影响，由于进料状况（流量、相态等）不同，塔的类型不同（填料塔与板式塔），因而进出料管各有异同，分述如下。

4.17.6.1　液体进料结构

液体中含有气体或进料后释放气体（闪蒸）对进料管结构大有影响，闪蒸率 λ 为闪蒸气量与上升蒸气流量之比。

（1）液体单相进料

① 填料塔单相进料。可直接进入各式液体分布器。如系中间加料，可直接进入液体收集器的环形槽中，与上段填料下流液体混合进入再分布器，见图 4-335 及图 4-336。

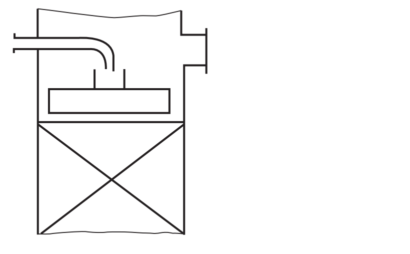


图 4-335　分布器加料

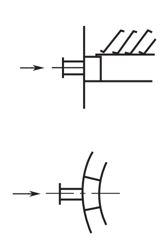


图 4-336　集液槽加料

② 板式塔单相进料。液体进入进口堰，某些情况下可进入降液管。设计时应满足以下要

求：a. 液体不直接加到塔盘上的鼓泡区；b. 接管安装高度不妨碍塔盘上液体流动；c. 管内允许流速一般小于 1.5～1.8m/s；d. 尽量使进料在塔盘上分布均匀。

图 4-337 为塔顶加料或回流管的结构示意[163]。图 4-338、图 4-339 分别为可拆卸的弯管和直管进料装置详图。图 4-340 为带缓冲管的进料装置。图 4-341 为降液管中的进料管。图 4-342 为 T 形进料管，有关尺寸见文献[164]。板式塔两相流进料结构见图 4-343。

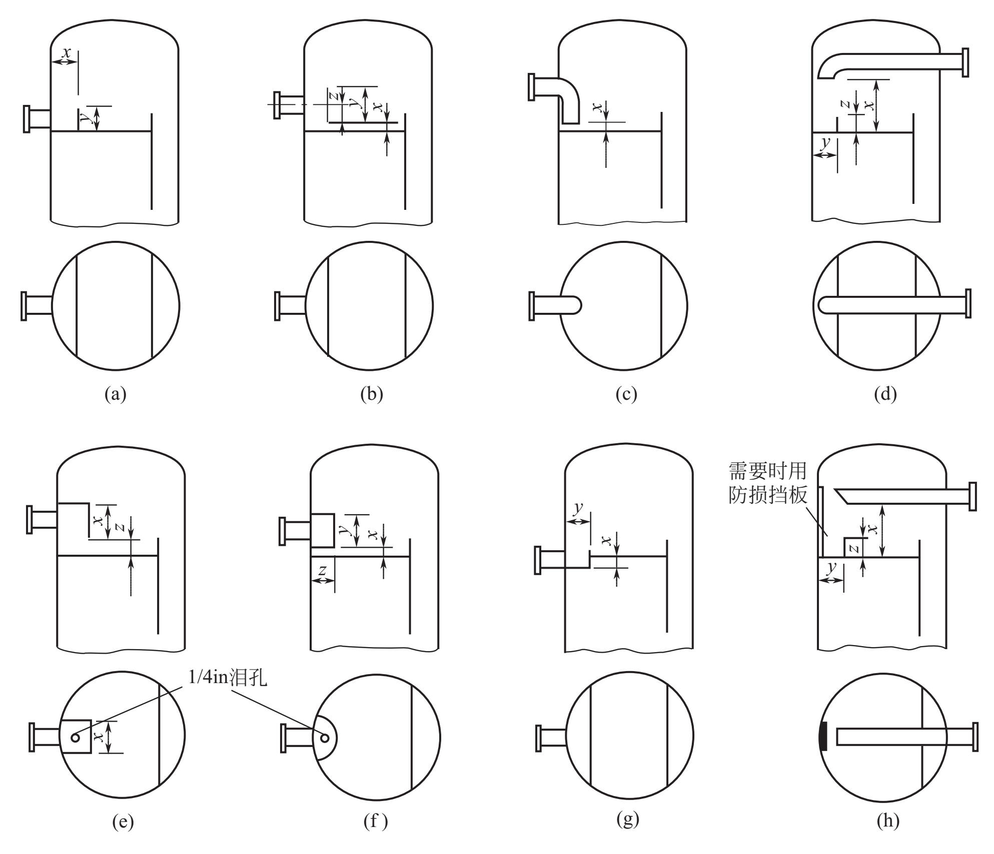


图 4-337　塔顶加料管或回流管设计[163]

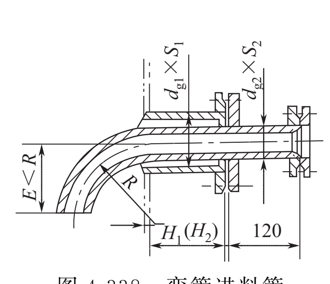


图 4-338　弯管进料管

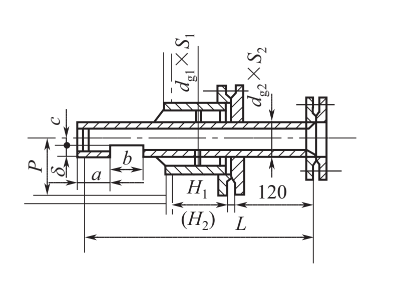


图 4-339　直管进料管

回流管

缓冲管

图 4-340　缓冲管

表 4-116　图 4-337 中的尺寸

图　　号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
最大管径/mm	150	—	—	150	—	—	150	—
单相液体进料								
x/mm	W_d	h_{CL}	$d_n/2$	＞300	$2d_n$	$d_n/2$	100	＞300

续表

图　　号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
y/mm	100～150	$2d_n$	—	W_d	$2d_n$	$2d_n$	W_d	W_d
z/mm	—	d_n	—	100～150	d_n	$1.5d_n$	—	100～150
汽/液混合物进料	不可		不可			不可	不可	
x/mm		$2d_n$		＞300	$2d_n$			＞300
y/mm		$2d_n$		W_d	$2d_n$			W_d
z/mm		d_n		100～150	d_n			100～150
设计要求	3	—	—	—	1	1	—	2

注：W_d——堰宽；d_n——入口管径；h_{CL}——清液层高。

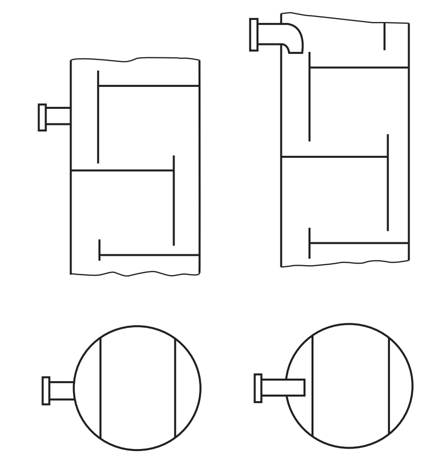


图 4-341　板式塔加料结构

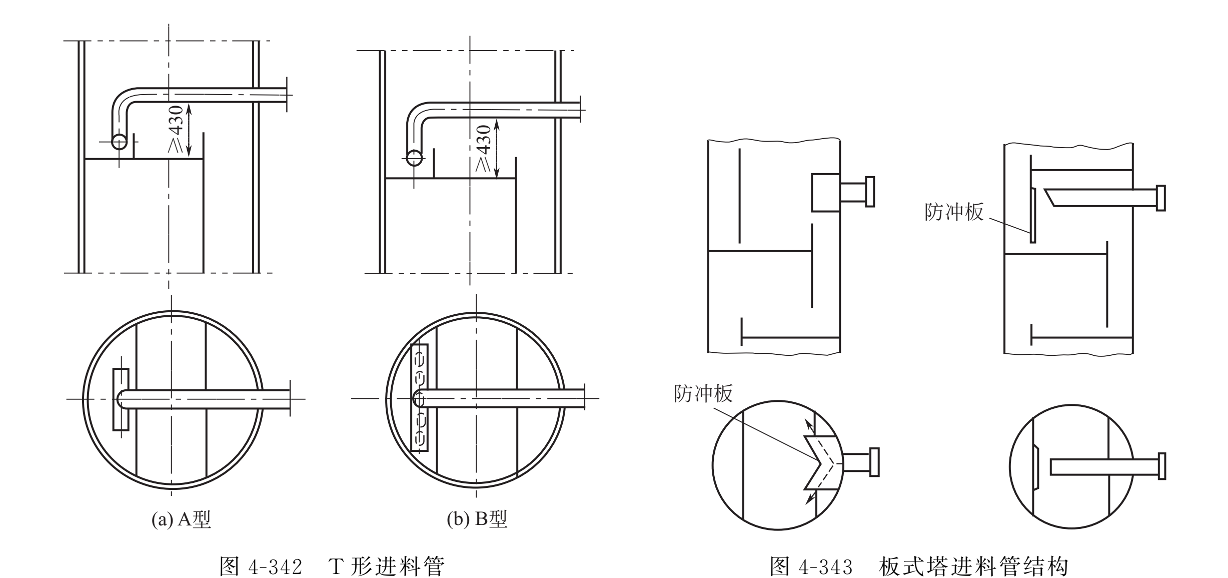


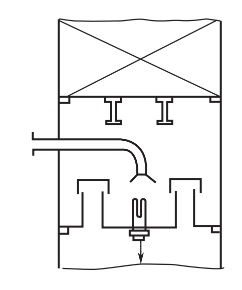
图 4-342　T 形进料管

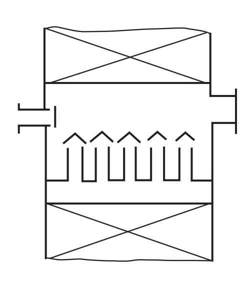
图 4-343　板式塔进料管结构

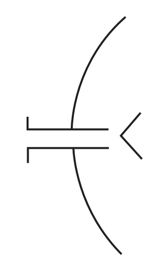
（2）气液混合物进料

当入塔液体中含有气体或因过热、减压而产生气体，即形成泡沫时，就需要进料装置有一定空间，使泡沫在此分离，如闪蒸率高（λ＞20%）塔径小（＜2m），塔内空间不足以使其分离，则应在塔外设分离罐。对汽相为主的物料，按汽相进料装置设计。

① 填料塔两相进料。最好用盘式分布器，将混合液加于图 4-317 所示的八角环形通道内，以利泡沫分离。也可用图 4-344 所示的中心管进料装置和图 4-345、图 4-346 所示的带缓冲板的侧管。若闪蒸率为 10%左右，可在图 4-336 的环形槽内设多孔管。


图 4-344　中心管两相进料装置


图 4-345　侧管挡板两相进料装置


图 4-346　缓冲板示意图

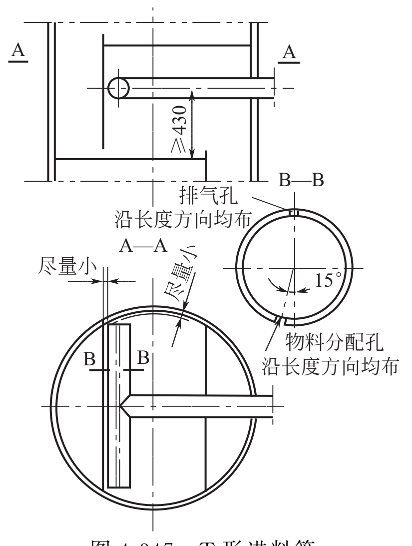


图 4-347　T 形进料管

② 板式塔两相进料。图 4-337 中（b）、（d）、（e）、（h）结构可用作两相进料。对中部进料可用图 4-341、图 4-343及图 4-347 所示上下开孔的 T 形管[164]。进料管位于塔盘上方高于 430mm 处，下部开孔向降液板一侧偏斜 15°～30°，以免物料冲击塔盘开孔区。孔速 $u_o \leqslant 50.454\rho_m^{-0.5}$，m/s（$\rho_m$——混合物平均密度，kg/m³）。

4.17.6.2　液体出料管

（1）侧线出料管

为使液体能完全排尽，通常在收集板、盘式分布器（升气管板）或塔盘降液管底部设一抽出斗，见图 4-348。抽出斗凹下深度至少为 1.5 倍出口管径，以保证最低的浸没深度，使液体自动排出。

（2）塔底排液口

液体从塔底流出时，会形成一个向下的旋涡，使塔底液体不稳，且能抽吸气体，如出口管路有泵，气体会进入泵内影响其正常运转，故应在塔底排液口处设防涡挡板，见图 4-349。其中（a）、（c）用于清洁液体，（b）、（d）、（e）型管子伸入塔内，使固体物沉聚于塔底，（g）、（h）为多孔管式，防止碎填料的堵塞。（f）为单孔管式。

4.17.6.3　气体出、入管与气体分布器

（1）气体出口

图 4-348 所示为气体出口管前的挡板，用于除去气体夹带的大液滴。如要求除去细微液沫，则应加除雾装置（见后文）。

（2）气体入口与气体分布器

一般，炼油工业塔中气体进口速度头≤1.33kPa，化学工业塔中进气速度头≤0.67kPa，对板式塔来说，由于总压降较大（例如一个 40 块塔板的板式塔，总压降可达 40kPa），所以进口速度不均对塔板气流分布不致产生不利影响，但对高空隙率的填料塔，总压降约 4.0kPa，而进口速度头可达其 30%，则进气分布不均将对填料层中气速分布产生严重影响[165]。尤其对大直径塔，薄填料层，将产生严重气体分布不均，对传质效率有重要影响。图 4-350 为出气管。

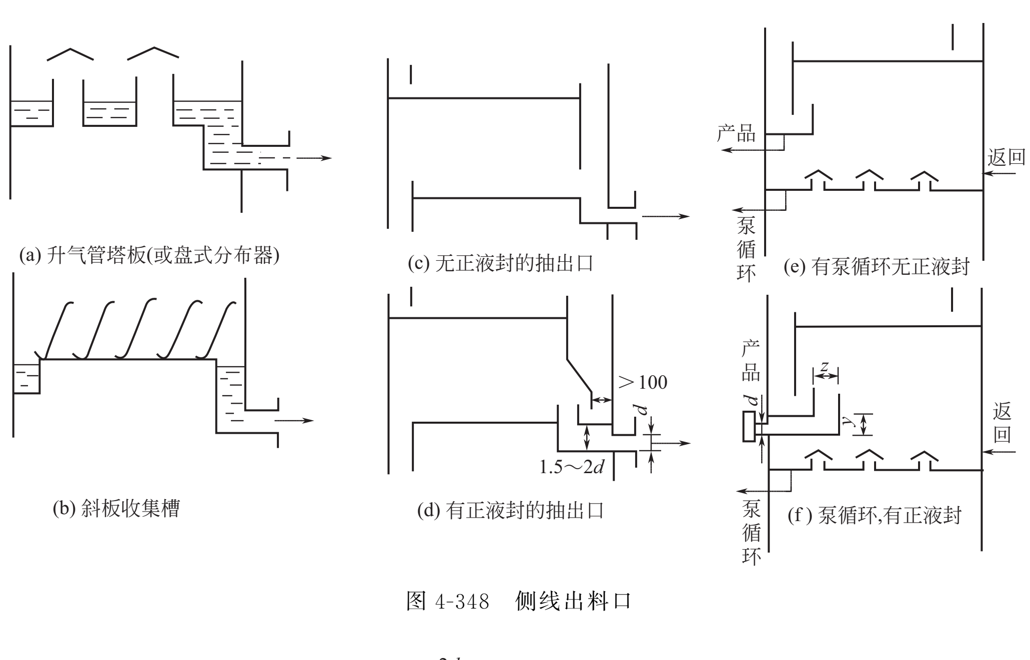


图 4-348　侧线出料口

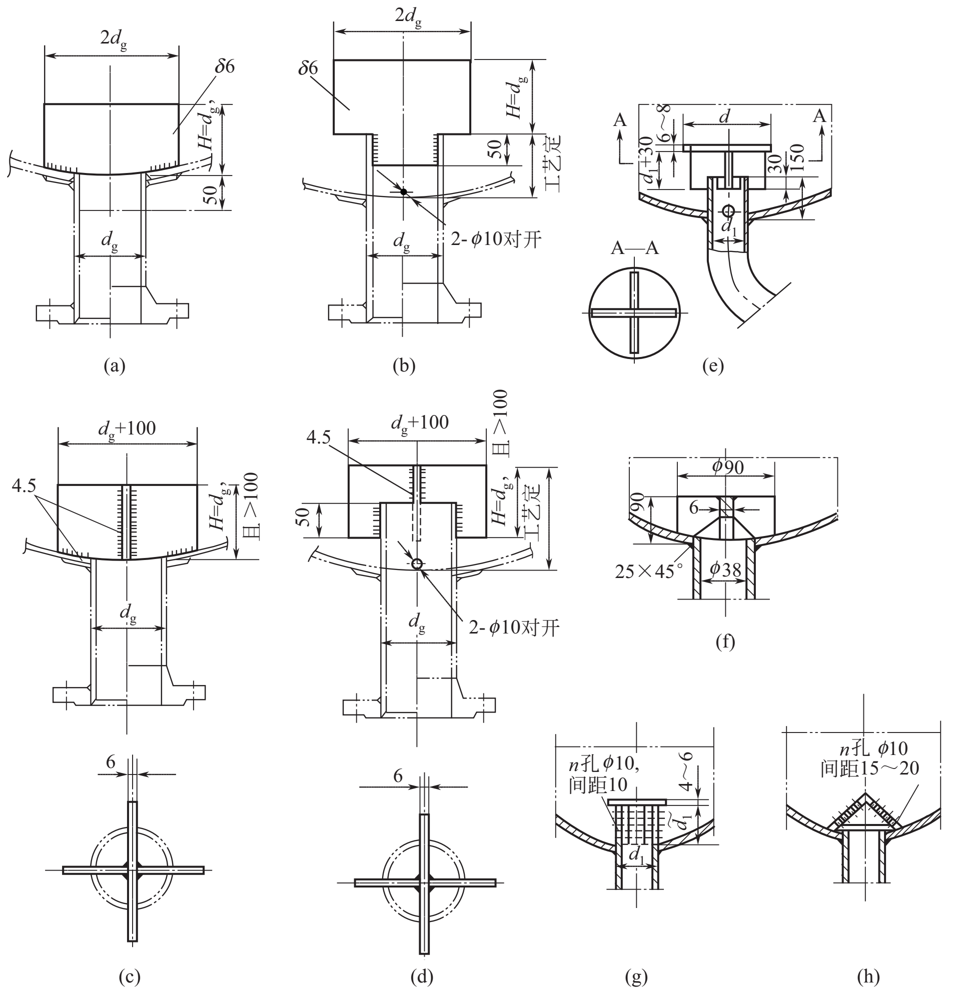


图 4-349　釜液出口的防涡板

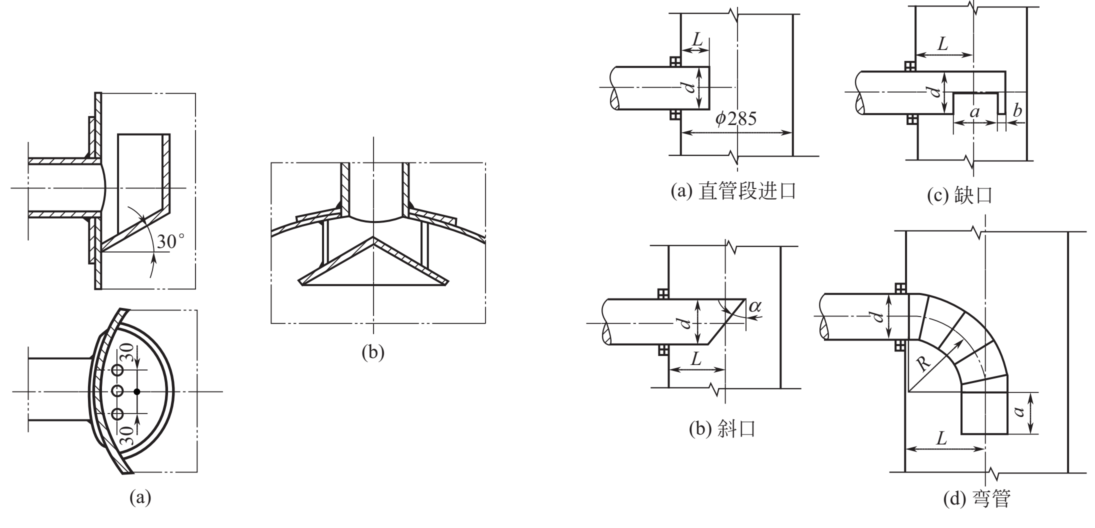


图 4-350　出气管

图 4-351　进气管

文献［166］研究了图 4-351 所示的四种进气管。其中直管（a）、斜口管（b）气体流动情况类似，气流冲击前方塔壁，折而向上；缺口管（c）、弯管（d）气流冲向塔底然后反折向上。测得四种结构的不均匀度对比得出缺口式分布较均匀，弯管次之，直管与斜管最差。进口管伸入塔中或切成斜口均无必要。

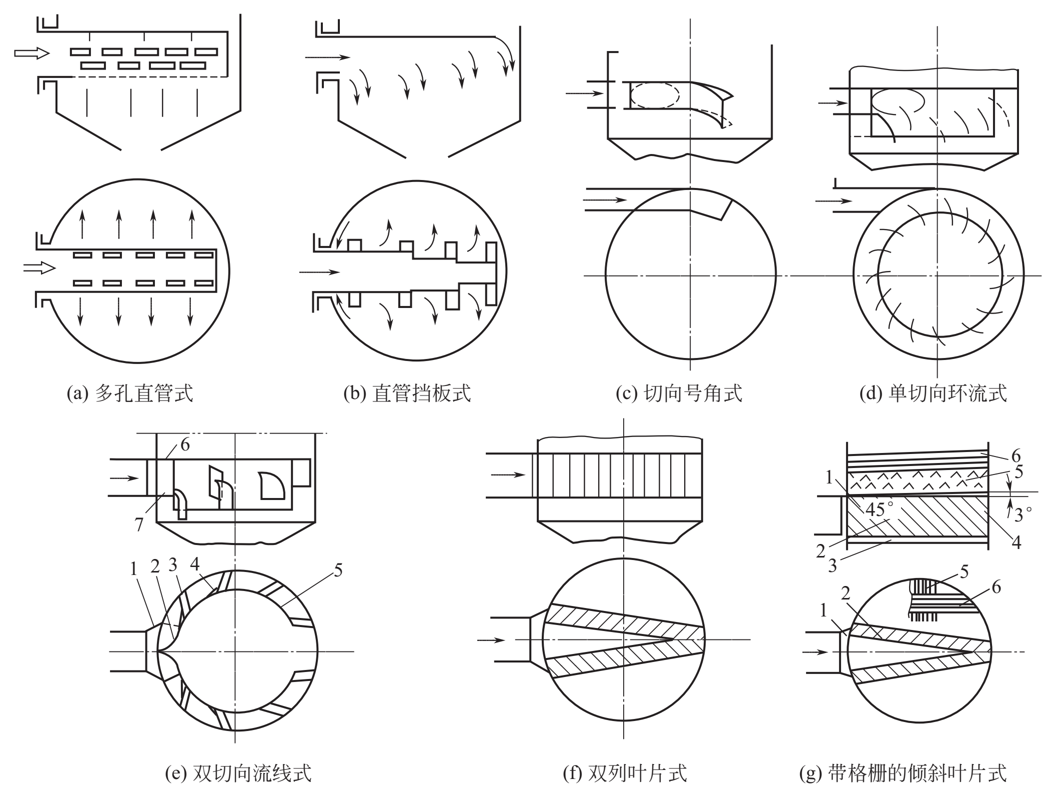


图 4-352　大型填料塔气体分布器型式

（e）1—扩张管；2—人字形分流板；3—弧形转向板；4—切向除沫板；5—内筒；6—顶板；7—底板

（g）1—扩张管；2—叶片；3—支梁；4—盖板；5—纵格栅；6—横格栅

文献［167］在 ϕ600 塔内研究了七种减压蒸馏塔气体分布器（见图 4-352）的不均匀度与气液混合物进料时的液沫夹带率和压降。图中（a）型为多孔直管式，进口动能因子 $F=33\sim44\text{m/s}\cdot(\text{kg/m}^3)^{0.5}$，管下方及侧方开长条孔，开孔面积为进口管截面的 2.8 倍；（b）型为直管挡板式，直管下半部切去，设四块弧形挡板，其位置沿气流方向逐步升高；（c）型为切向号角式，进料管切向进入塔体，管口有一个向下倾斜并逐渐扩张的导流罩；（d）型为单切向环流式，切向进气，导入由塔壁、内筒、顶板组成的环室，环室内由低到高排列若干弧形导流叶片，使流体由水平流动转为垂直向下，至塔底后折而向上；（e）型为双切向流线式，径向进气，入塔前设椭圆喇叭形扩张管，入塔后被一人字形分流板分成对等两股，进入塔壁、内筒、顶板组成的马蹄形通道，其中设转向导流板，气流依次转向下流，截面扩张而减速，至塔底后折而向上，逐步均匀；（f）型为双列叶片式，物料径向入塔，进入后两侧有两列弧形叶片，气流冲向两侧塔壁后折而向上；（g）型在双列叶片上方加相互垂直的两排角钢格栅，使气流缓冲减速匀化。

用热线风速仪测定了入口上方 150mm 断面上的风速分布和液沫夹带率，在空塔动能因子 $F=7.2\text{m/s}\cdot(\text{kg/m}^3)^{0.5}$ 与液气比 1.33 时，各型分布器的不均匀度 M_f、压降 Δp 和液沫夹带率 e_V 见表 4-117。

表 4-117　图 4-352 中各种分布器的 M_f、Δp 与 e_V

型　　式	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
M_f	2.0	2.0	1.97	0.52	0.37	1.8	0.33
Δp/Pa	2740	843	10	49	15	30	216
e_V/%	5.3	1.3	0	0	0.1	0.6	约 0

该研究发现大型减压蒸馏塔常用的气体分布器如多孔直管式、切向号角式、双列叶片式等存在着气流分布不均或夹带很大、阻力很高等问题。而经改进的双切向流线式分布器[168]，气体分布较均匀、压降较小、液沫夹带较低，且结构简单，操作可靠。现已在几座直径 4.2～6.4m 的炼油减压塔中应用成功，改善了产品质量。

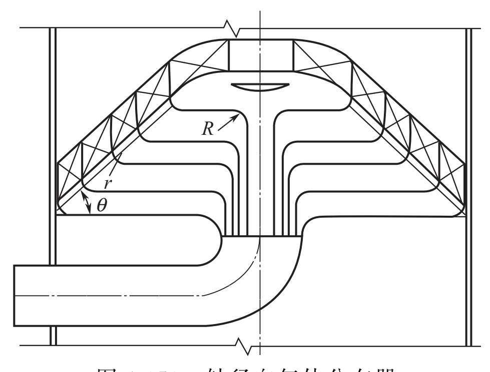


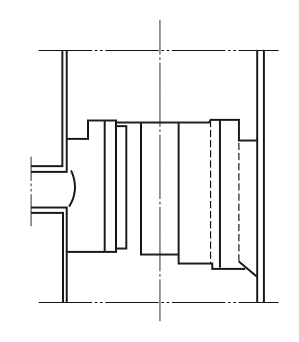
图 4-353　轴径向气体分布器

图 4-353 为新型轴径向气体分布器[169]，由进气管、辐射器、导流器及填料捕液器组成。在 ϕ1000mm 冷模塔内，液气比 1.2，测量高度 600mm 处，该分布器的压降、不均匀度和液沫夹带率如表 4-118 所示。

图 4-354 为另一种除沫气体分布器，在进料管入塔口处有一块底板和两块导流板，将物料沿切向导入在塔壁、顶板与多块弧形板组成的环形流道内，气流内的液体受离心力和重力的作用被甩至塔壁与弧形板上，气体则通过弧形板之间的间隙和环形流道底部进入塔内。试验证明本除沫气体分布器的压降小于 200Pa，液沫夹带率小于 1‰[170]。

表 4-118　轴径向进料分布器指标

空塔 F 因子/[m/s·(kg/m³)$^{0.5}$]	压降 Δp/Pa	不均匀度 M_f	雾沫夹带率 e_V/%
2.3	23	0.48	0.026
2.8	31	0.40	0.061
3.3	39	0.35	0.094



此外，文献［70］还列举了若干气体进口管及分布装置：图 4-355 适用于小直径塔（a）；图 4-355(b)、(c）适用于板式塔；图 4-356 为双进口管进气，分布情况较单管进气好，但塔外管线复杂化；图 4-355 在进口管上设升气管式塔板，靠其阻力使布气均匀，许多大型填料塔采用了这种复合结构。图 4-356 为两段填料间的纯气相进料，进气管伸入塔中并开有两横槽出气，这种型式与图 4-350(a）的性能相仿。图 4-357、图 4-358 是其它进气方式。

4.17.7 除雾沫器

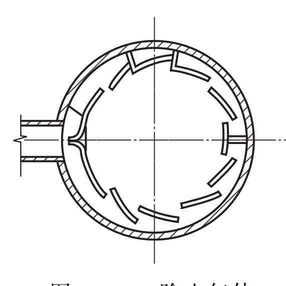


图 4-354 除尘气体分布器略图

当塔顶馏分要求纯度甚高，或吸收后的气体中不允许带有雾沫，均应设置除雾沫器，以保证气体的纯度，减少液体损失或环境污染。

常用的除雾沫器有折流板式除沫器、丝网除沫器、旋流板除沫器以及多孔材料或玻璃纤维除沫器等。

对除沫器的要求是除沫效率高、压降低、不易堵塞、结构简单等。除沫器形式根据雾沫直径、要求的除沫效率和允许的压降而定。鲍尔环等散装填料可用于分离直径 1×10^{-5} m 以上的雾滴，压降甚低。多孔材料（素烧陶瓷、粉末冶金材料等）可分离 3×10^{-6} m以下的雾沫，但只能用于清洁、不自聚结焦的物料。旋流板除沫器使气体产生旋转运动，利用离心力分离雾沫，效率可达 98%～99%，压降在折流板除沫器和丝网除沫器之间。

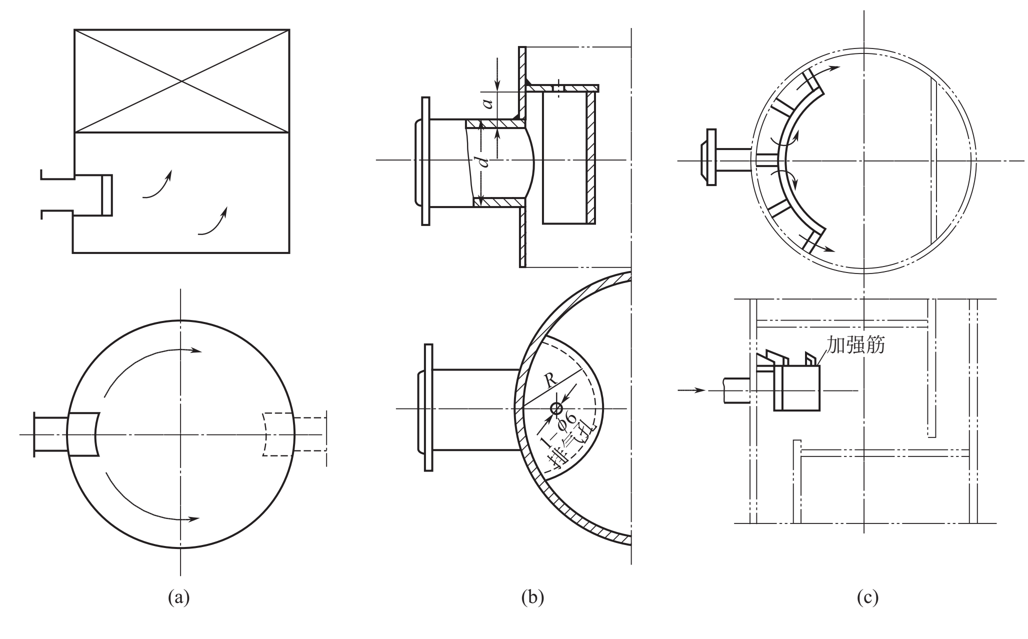


图 4-355 气体进口

4.17.7.1 丝网除沫器[71,72,164]

丝网除沫器由于除沫效率高、压降低、结构简单而被广泛应用于无堵塞、气体含沫量不高而除沫要求较高的场合。其作用机理是液滴因惯性冲击丝网从而附着、聚合成大液滴而流下。

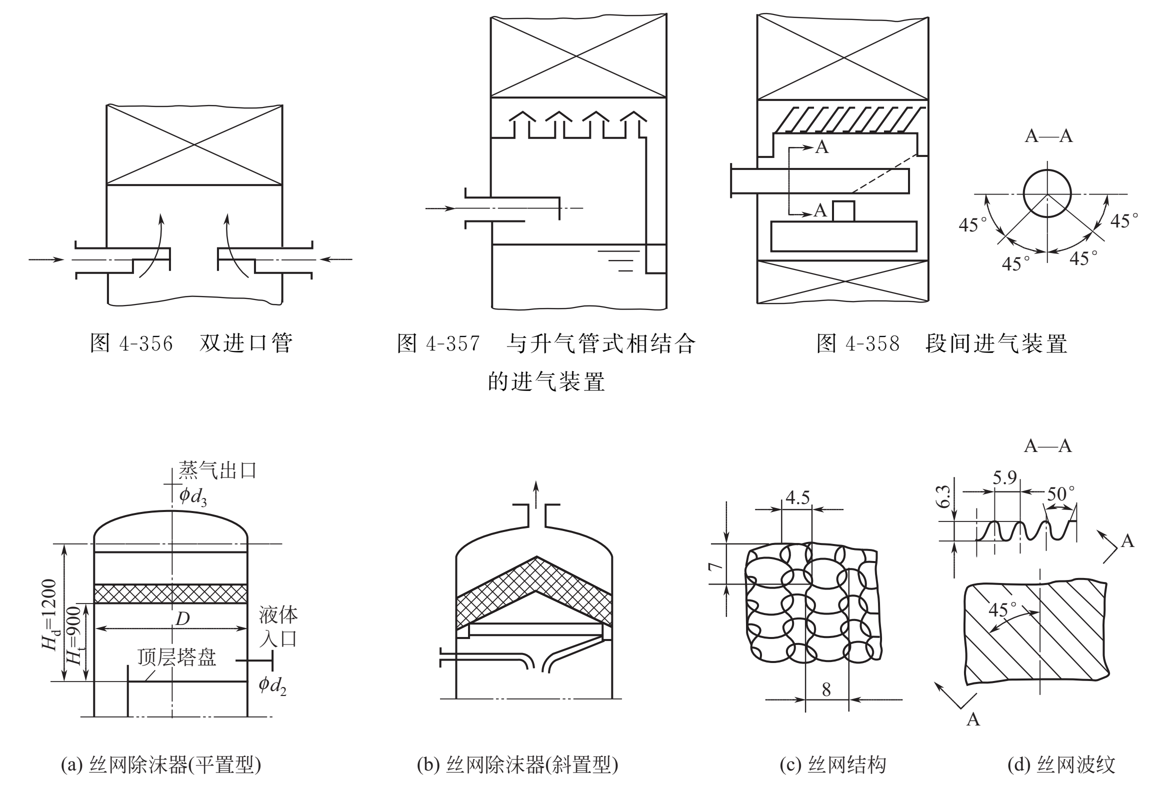


图 4-356　双进口管

图 4-357　与升气管式相结合的进气装置

图 4-358　段间进气装置

图 4-359　丝网除沫器

丝网由直径 0.1～0.27mm 的金属丝或直径为 0.2～0.8mm 的塑料丝编织成圆筒形网套，再压成双层褶皱形网带。标准型丝网比表面积 $295m^2/m^3$，空隙率 98%，堆置密度 $147kg/m^3$。其它见各制造厂资料及文献［72，164］等。

丝网除沫器的型式很多，主要有平置式、斜置（导液）式等[71]，见图 4-359。平置式网层厚度为 100～150mm，结构简单，适于低气速、低含沫量。当气速过大，已聚集的液体易被气速二次夹带。斜置（或立置）式对液体有导流作用，故聚集的液体较少，阻力较小，不易二次夹带，故气速及含沫量可高些。有关丝网除沫器的计算见文献［164］。

4.17.7.2　折流板除沫器[1]

由角钢或波形板平行排列而组成，见图 4-360。气体所夹带的液滴在惯性的作用下，于板间弯曲通道内附着于折流板壁并流下至底部集中，通常波形板折角为 90°～120°，波顶弧半径 R=20mm，板间距 20～40mm（板间距较大者可用于含固体微粒或黏稠液滴），板间气速 5～8m/s，压降 20～350Pa，对 15～18μm 的液滴的除沫效率可达 99.9%。

折流板除沫器的特点是除沫效率高，压降低，可应用于有微尘及黏液的情况。但其金属耗量大、造价高，大塔尤甚。

4.17.7.3　填料除沫器

可以用各种散装填料或焦炭颗粒层作为除沫装置，其形式同丝网除沫器，有平置、斜置或如图 4-358 所示的立置式。一般用于除去 10μm 以上的液沫。硫酸厂中用小尺寸焦炭颗粒以低空速可处理直径 0.5～3μm 的酸雾，除雾效率可达 99.9%。填料除沫器的材料易得，价廉，但体积庞大。

4.17.7.4　旋流板除沫器[171]

旋流板除沫器由固定的如风车状的叶片及罩筒等组成，见图 4-361。夹带液沫的气体通过叶片时产生旋转运动，在离心力的作用下将液滴甩至塔壁而分离。叶片仰角 22.5°～30°，截面风速 2～5m/s，穿孔动能因子 $F=10\sim12\text{m/s}\cdot(\text{kg/m}^3)^{0.5}$。表 4-119 为截面风速 3m/s 时除沫效率和压降的比较。

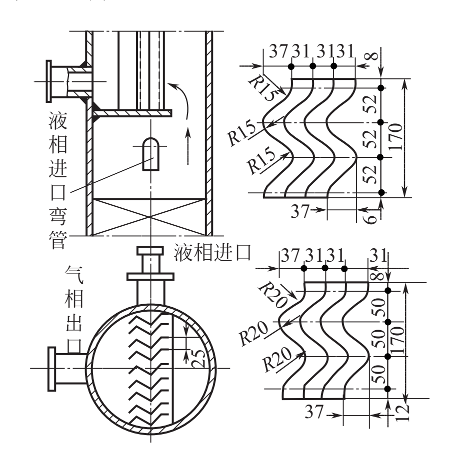


图 4-360　折流板除沫器

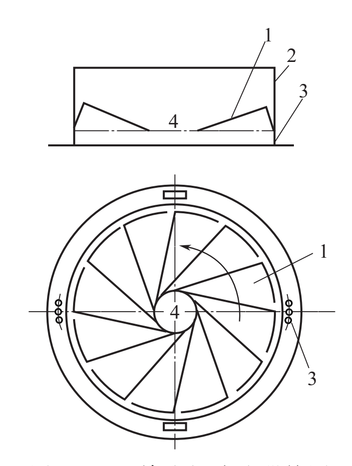


图 4-361　旋流板除沫器简图

1—叶片；2—罩筒；3—导液孔；4—盲板

表 4-119　旋流板的效率与压降（$u=3$m/s）

除沫器形式	折流板式	丝　　网	旋流板
除沫效率/%	85	98	＞99
压降/Pa	147	245	88～196

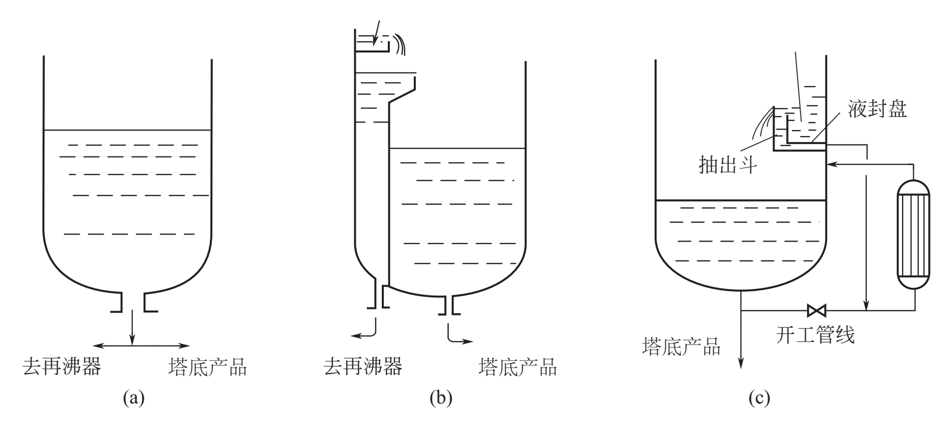


图 4-362　塔釜结构简图

4.17.8　塔釜（底）结构[163,164]

塔釜或塔底部分需要一定空间供气液分离，如设计不当会引起提前液泛、过度夹带或出料管噎塞等问题。塔釜（底）结构有以下三种类型。

① 无挡板结构（空塔）。见图 4-362(a)，适用于直径 1m 以下的小塔、填料塔、釜式或强制循环式再沸器或釜液采出量很小的场合。

② 隔板式结构。见图 4-362，塔釜空间被隔板分为釜液抽出室与再沸器供料室。用于塔径

大于 1m 的并装有热虹吸式再沸器的大塔，其优点是：提供附加的分离理论级；对再沸器可保证稳定的液头，对真空操作的热虹吸式再沸器尤为重要；使供给再沸器的液体沸点下降，从而提高其能力，减小污堵趋势；提高塔釜液的停留时间，以充分分离气体。

③ 直流式再沸器。图 4-363 用于气化率低于 20%～30%的热虹吸式再沸器；用于汽提或釜液组分沸点差较大或热敏性物料分离。

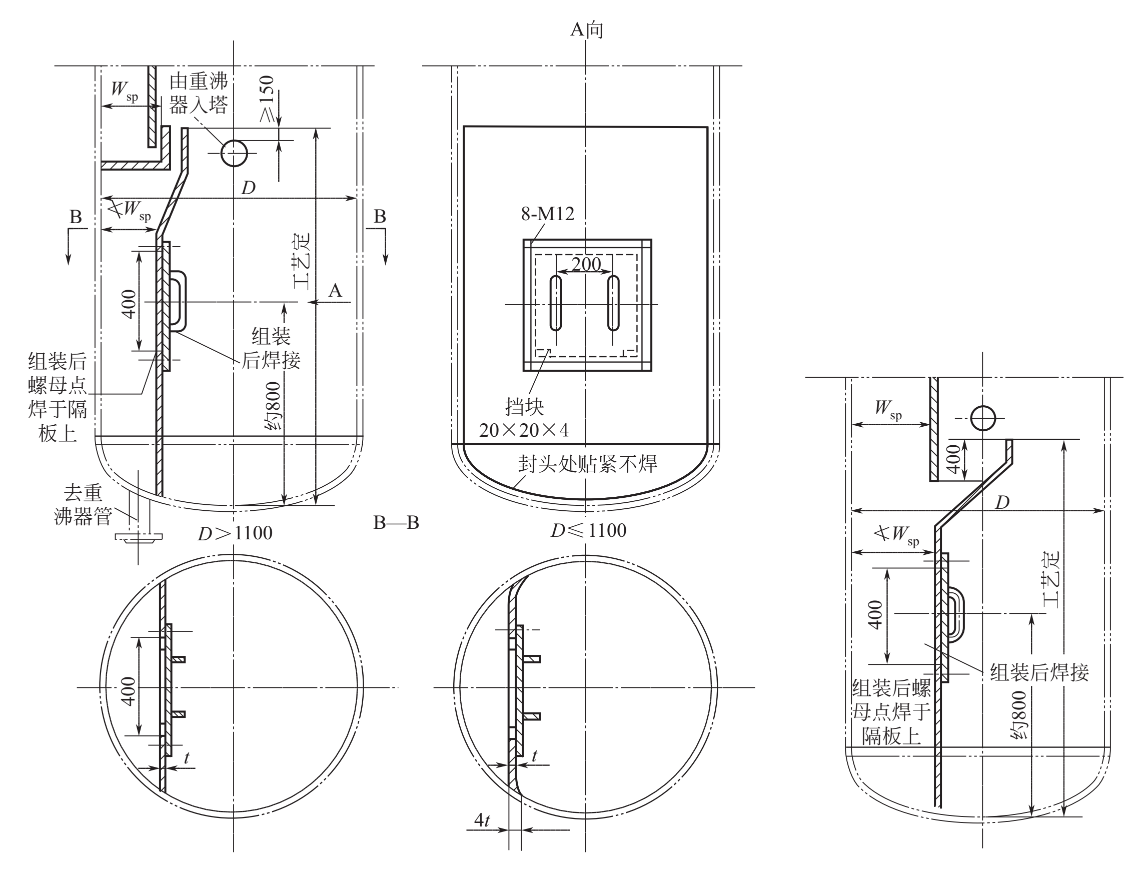


图 4-363 直流式塔釜隔板结构　　图 4-364 部分循环式塔釜隔板结构

图 4-364 所示为部分循环式塔釜隔板，其优点为允许采出室液面波动，而再沸器一侧液面稳定。当釜液组分沸点相差较大时，进再沸器料液温度会稍低于采出釜液温度。该结构最底层塔盘降液管与隔板间有 400mm 静液封高度。隔板上缘至塔盘的距离不小于板间距。直流式再沸器隔板见图 4-363。

4.17.9 塔的辅助装置

指塔外部的同塔有关的附属装置，如裙座、人孔手孔、视镜、液面计、吊柱、吊耳、塔箍以及操作平台、梯子等。

这些部件均系机械装置，本手册不拟叙述。这些部件都已建立标准并有标准图纸，应用时可查有关资料[164,172～174]及有关标准。

主要符号说明

A　吸收因子，$A=\dfrac{L}{mG}$

A'_o　液相流经内堰时最窄断面，m^2

A_o　开孔面积，m^2

A_a　开孔区面积，m^2

A_b	液流面积，m^2，单溢流时 $A_b=A_T-2A_f$；双溢流时 $A_b=A_T-2A_f-A'_f$；舌缝面积
A_c	塔板上支承结构所占面积，m^2
A_f	弓形降液管面积，m^2
A'_f	双溢流型塔板中间降液管面积，m^2
A_T	塔截面积，m^2
A	常数或系数
a	填料比表面积，m^2/m^3
a_S	单位分离能力的填料表面积，$ms/kg^{0.5}$
B	宽度，m，或系数
B	波纹填料的半波长，m
b	塔板上的平均液流宽度，m，对单流型 $b=\dfrac{D+l_w}{2}$
C	系数（包括 C_d、C_o、C_f 等）
C	能力（或负荷）因子，$C=u\sqrt{\dfrac{\rho_V}{\rho_L-\rho_V}}$
C_o	孔流系数
C_σ	表面张力为 σ(N/m)时的经验系数
C_F	泛点负荷系数
C_V	气相负荷系数
D	塔径，m
D_V、D_L	气、液相扩散系数，m^2/s
d	圆形降液管直径，m
d_o	孔径，m
d_P	填料直径，m
d_H	填料水力直径，m
E	收缩系数
e	雾沫夹带量，kmol/h
e_L	相对漏液量，kg/100kg 塔板进液量
e_V	雾沫夹带率，kg(液)/kg(气)
F	空塔动能因子，$m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$，$F=v\sqrt{\rho_V}$
F_o	孔动能因子，$m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$，$F_o=v_o\sqrt{\rho_V}$
F_1	泛点率，%
FP	流动参数，$FP=\dfrac{L}{V}(\rho_v/\rho_L)$
Fr	弗劳德数，$Fr=\dfrac{u^2\rho}{g}$
F_a	以开孔区面积计的气相动能因子，$m/s\cdot(kg/m^3)^{0.5}$
f_s	壁效应因子
G	气体摩尔流速，kmol/[m^2·s(或 h)]或质量流速 kg/h(或 s)
g	重力加速度，9.81m/s^2
H_B	悬挂式降液管内清液高，m
h_c	干板压降，m 液柱
h_d	流体流出降液管的阻力，m 液柱
h_{d1}	流体通过降液管底部的阻力，m 液柱
h_{d2}	流体流经内堰时的阻力，m 液柱
h_d	降液管内清液层高，m 液柱
h_f	塔板上鼓泡层高，m
h_k	浮阀的开度，m
h_l	液层有效阻力，m 液柱
h_L	塔板上清液层高度，m
h_h	齿深，m
h_p	通过每层塔板的气相总压降，m 液柱
h_{ow}	堰上液流高度，m
H_T	塔板间距，m
h_w	堰高，m
h'_w	内堰高，m
h_σ	表面张力液头，m 液柱
HTU	传质单元高，m
H_{oG}、H_{oL}	气、液相总传质单元高，m
$HETP$	填料的当量(等板)高度，m
H	填料高度，m
h	波纹填料峰高，m
h_L	填料层持液率，m^3/m^3
i	液流强度，$m^3/(m\cdot h)$
K	总传质系数，kmol/(m^2·s·推动力)
k	传质膜(分)系数，kmol/(m^2·s·推动力)
K	稳定性系数(或物性系数)
L	液体流量，kmol/h，kg/h
L_h	液体流量，m^3/h
L'	液体流量，kg/h
L_m	液体流量，kmol/h
L_s	液体流量，m^3/s
L	喷淋密度，$m^3/(m^2\cdot h)$
l	长度，m
l_w	堰长，m
M_f	不均匀度
n	孔数，个数，序数
N_o	总传质单元数
N	个数
N_T	理论板数

参 考 文 献

[1] 现代塔器技术. 第二版. 北京：中国石化出版社，2005.

[2] Kister H. Distillation Design，McCraw-Hill，1991.

［3］ Rambilla A，Nardini G，Nencetti G F，Zaneili S. Proceedings of the intemational Symposium on Distillation. I. Chem. E. Symp. Series No. 32，1969，2：63.
［4］ Kister H Z. Distillation Operation. McGraw-Hill，Inc，1990.
［5］ Prado M，et al. CEP 1987，83（3）：32.
［6］ Hofhuis P A M，Zuiderweg F J. Int. Chem. Eng. Symp. Ser，56，1979，2. 2/1.
［7］ Locket M J. Distillation Tray Fundementals，Camhridge Press，1986.
［8］ Zuiderweg F J. Chem. Eng. Sci.，1982，37，10，144.
［9］ Lemieux E J，Scotti L J. C. E. P.，1969，65(3)：52.
［10］ A P Economopoules. Chem. Eng.，1978，85(27)：109.
［11］ 盛若瑜，萧成基. 筛板塔设计，化工技术资料—化工设计分册. 1964，(5)，1.
［12］ 化工部第六设计院. 化学工程. 1976，(6) 63.
［13］ Klein G F. Chem. Eng，1982，89，9，81.
［14］ 徐孝民，沈复. 化学工程，1985，(4)，1.
［15］ 王学重，沈复. 化工学报，1989，40，(1)，123.
［16］ 黄洁，曾爱武，余国琮. 化工学报，1994，45，3，306.
［17］ Hunt C A，Hanson D N，Wilke C R. A. I. Ch. E. J.，1995，1，441.
［18］ Smith B D. Design of Equilibrium Stage Processes. New York：McGraw-Hill co.，1963.
［19］ Capps R W. CEP，1993，Vol. 89(3)：37～42.
［20］ 平田光穗，赖实正弘. 蒸留工学ハンドブック. 东京：朝倉書店，1966.
［21］ Perry J H. Chemical Engineers' Handbook. 4th ed. New York：MoGraw-Hill，1950.
［22］ Lockhart F J，W C Legget. Advance in Petroleum and Refining Chemistry，1958，1.
［23］《化工设备设计全书》编辑委员会，路秀林，王则相等编. 塔设备. 北京：化学工业出版社，2004.
［24］ R H Perry. 化学工程手册（下卷）. 第六版（中译本）. 北京：化学工业出版社，1993.
［25］ 时钧，汪家鼎，余国琮，陈敏恒主编. 化学工程设手册第二版上册. 北京：化学工业出版社，1996.
［26］ E E 路德维希. 化工装置实用工艺设计（第二卷）. 北京：化学工业出版社，2006.
［27］ 蒋维钧等. 化工原理. 北京：清华大学出版社，1993.
［28］ 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 北京：化学工业出版社，1991.
［29］ 天津大学化工原理教研室. 化工原理. 下册. 天津：天津科学技术出版社，1988.
［30］ 谢润兴等. 石油炼制与化工. 1999，30，(12)，31.
［31］ 王建亮. 十字旋阀塔板的研究. 上海：华东理工大学，2004.
［32］ 段道顺，赵景芳，赵朝成. 一种新型高新塔板——HTV 船型浮阀塔板. 炼油设计，1988，18（5）：41～46.
［33］ 张荣庆等. 梯形浮阀塔板的研究及工业应用. 洛阳石化工程公司设备研究所，1999.
［34］ 俞晓梅等. 化学工程，1995，23，(3)：43～46.
［35］ 北京石油学院. 化工学报，1965，(3)：118.
［36］ 韩树铠等. 化工学报，1965，(2)：117～128.
［37］ 北京化工学院化学工程系. 化学工程，1980，(5)：39～44.
［38］ 北京石油学院.化工学报，1965，(2)(3).
［39］ 荆门炼油厂设计所工艺室. 炼油设计，1974，(6)：5.
［40］ 田边不二男. 别册化学工業. 1987，31，11，64.
［41］ 路秀林，刘玉民. 化学工程，1981，(4)：44～55.
［42］ 路秀林，石油二厂. 石油炼制，1979，(1)：1～5；(2)：12～17；(3)：1～5；(6)：51～60.
［43］ 平田光穗. ケシカルエンジニセリング，1977，24，N1，11.
［44］ 西田勇. 气液接触装置としての液分散型开发トしの. 石油学会志，1975，18（8）：649～654.
［45］ 李春利，孙玉春，王志英等. 新型立体传质塔板 CTST 的研究与开发进展. 河北工业大学学报，2004.，33（2）：155～162.
［46］ 刘继东，吕建华，张竞平等. 新型立体传质塔板及其流体力学性能. 化工学报，2005，56（6）：1144～1149.
［47］ 刘继东，李春利，李柏春等. 新型立体传质塔板 CTST 的气相提升能力. 现代化工，2002，(supplement)：104～107.

［48］ 刘继东，李春利，王志英等．立体传质塔板相对液体提升量的计算．高效化学工程学报，2007.，21（1）：163～167.

［49］ 刘继东，李春利，李柏春等．新型立体传质塔板——CTST 的空间持特液量．河北工业大学学报．2002，31（4）：9～13.

［50］ 刘启东．立体传质塔板 CTST 罩内外浓度分布及传质性能的研究．［硕士学位论文］，河北工业大学，2004.

［51］ 张惠源．梯形立体喷射塔板罩内压力分布和液体提升量的研究．［硕士学位论文］，河北工业大学，1997.

［52］ 橋本尚人，增田貞夫．化学工学，1970，34，（6），567.

［53］ 化工设备设计全书编委会．塔设备设计．上海：上海科学技术出版社，1988.

［54］ 盛若瑜，王鑫泉等．化学工程，1986，（1）：11～15.

［55］ 三井造船．别册化学工業，1980，24，（10），77.

［56］ CyM-щzцк，л．E.，Аэроь，M．э．Быстроьа，T．A.：XuM．npoM.（7），1962，530；1963，63.

［57］ Mahendru H L. Distillation. 3rd International Symposium，1979，12，p. 3，2135.

［58］ P A M Hofhuis，F J Zuiderweg. Sieve Plates：Dispersion Density and Flow Regimes，Inst Chem. Engrs. Symp Series No 56（1979）. 2. 2/1-26.

［59］ 俞晓梅，祝铃钰，王良华等，板式塔中气液两相乳化态的研究，化工进展，2002 年增刊：97～100.

［60］ Delnicki W V Wagner J L. Performance of Multiple Downcomer Trays. Chem. Eng. Prog.，1970，66（3）：50～55.

［61］ 俞晓梅，姚克俭，祝铃钰．DJ 系列塔板——新一代大通量高效塔板．中国石油化工，下卷．北京：中国石化出版社，2001：502.

［62］ Michael R Resetarits，M J Lockett. Multiple-downcomer Fractionation Tray With Vapor Directing Slots and Extended Downcomer Baffles，United States Patent 1995，5，382，390.

［63］ Dale K Nutter. et al. Closely-spaced High Capacity Fractionation tray ［P］. United States Patent：1999，5，975，504.

［64］ 浙江化工学院化工原理教研组．化学工程，1978，（4）74.

［65］ Delnicki W L，L C Wagner. Chem. Eng. Prog.，1979，66，（3），50.

［66］ 吉田純一，化学工場，1978，22，9.

［67］ 徐崇嗣，俞晓梅．浙江化工学院学报，1980，（2)49.

［68］ 上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组．引进装置设备技术参考资料，塔器，1977.

［69］ 石油工业部北京石油设计院．塔盘设计统一规定，1980.

［70］ Chem G K. Chem. Eng，1984，(5)40～50.

［71］ 王树楹主编．现代填料塔技术指南．北京：中国石化出版社，1998.

［72］ 中国化工装备公司．上海工程技术大学编．塔填料产品及技术手册．北京：化学工业出版社，1995.

［73］ 中国专利 ZL 90110083. 8.

［74］ R H 培里著．化学工程手册．第六版，下卷（中译本）．北京：化学工业出版社．1993.

［75］ 刘乃鸿．工业塔新型规整填料应用手册．天津：天津大学出版社，1993.

［76］ Silvey F C，Keller G J. Testing on a commccial scale. Chemical Engineering Progress，1966，62（1）：68～74.

［77］ Huber M，Meier W. Sulzer columns，for vecuum retification and mass tranfer. Sulzer Tech. Rev.，1975，57（1）：3～16.

［78］ Meier W. Rectification under vseuum using Sulcer packings BX and CY. Sulzer Technical Review，1970，52（3）：147～156.

［79］ Billet. R. Packed tower. VCH：1995.

［80］ Billet R，et al. ICHEME Sym. Series. No 12B. B129. 1992.

［81］ Gualito J J et al. Ind. Eng. Chem. Res. 1997，36：1747～1757.

［82］ Rocha J A. Ind. Eng. Chem. Res. 1993，32：641～651.

［83］ Stichlmair J，et al. Gas Separation and Purification Vol 3. 1989，（3）：p19.

［84］ 张荣庆等．化学工程．1985，No5. 28.

［85］ 温远平，周传光．化学工程，1990，Vol 18. No3：41.

［86］ Onda K，et al. J. Chem. Eng. Japan. 1968，1：56～62.

［87］ 金祖源．化学工程，1982，Vol 10. No3：26.

［88］ 陈林君．化学工程，1987，Vol 15. No2：26.

［89］ Ward H C，et al. Hydrocarbon Process. 1982. 61(10)：99.
［90］ 贺匡国. 化工容器及设备简明设计手册. 北京：化学工业出版社，1989.
［91］ 时钧，汪家鼎，余国琮，陈敏恒主编. 化学工程手册. 第二版，上卷，第14篇. 北京：化学工业出版社，1996.
［92］ Mersmann A，et al. Ger. Chem. Eng. 1986，9：265～276.
［93］ Brito M H，et al. I. E. C. Res. 1994，33：647～656.
［94］ Bolles W L，et al. Chem. Eng. 1982，12：109～116.
［95］ Onda K，et al. J. Chem. Eng. Jopan，1968，1：56～62.
［96］ 何祖镆，陆震维. 化学工业与工程. 1990，5(2)：24.
［97］ Billet R. Packed Column Analysis and Design. 1989.
［98］ 徐维勤等. 化工学报，1983，(2)，184～193；1991，(1)，7～15.
［99］ 兰州石油机械研究所. 化学工程，1982，(2):25～34.
［100］ 谷川彰吾. 别册化学工業，1980，24，(10)，82.
［101］ Hoek P J，et al. Chem. Eng. Res. Des. 1986，64，11：431.
［102］ Zuiderweg F J，et al. I. Chem. E. Symp. Series. No 104：1987，B247.
［103］ Norton Balletin IHP-1. Intalox High-Performance Separation Systems，1987.
［104］ 北京化工学院基本有机教研室. 化学工程，1976，(5)：60～73.
［105］ КабароВ. М. И. Хим Про. 1984，496.
［106］ Sulzer Chemtech. MEllA TECH Column Internals，The Concept for Packed Columns，p21.
［107］ Stikkelman R M，et al. I. Chem. E. Symp Series. No104：1987，B155.
［108］ 新型工业塔填料应用手册编写小组. 新型工业塔填料应用手册，散装填料部分，化学工业部化学工程设计技术中心站，1994.
［109］ 李锡源. 化工炼油机械，1981，(6).
［110］ 董谊仁等. 化学工程，vol 24. No4：1996，21.
［111］ Kister H Z，et al. Chem Eng Pro. 1991，87,(2)：32.
［112］ 潘国昌等. 第七届全国化学工程论文报告会论文集，1994，C-80.
［113］ 潘国昌等. 高校化学工程学报. 1995，9，1：80.
［114］ 刘彤文等. 石油化工设备，1985，14，(6)：1.
［115］ 李阿娜等. 化学工程，1984，(4)：37.
［116］ 麦本熙等. 化学工程，1984，(5)：18.
［117］ 王绍亭等. 化工学报，1990，2：187.
［118］ 梁朝林等. 化学工程，1994，Vol 22. No2:6.
［119］ 郭丽华等. 华南理工大学学报，1990，Vol 18. No3：28.
［120］ Kister H Z，et al. ICHEME Symposium Series. No128：1992，A109.
［121］ Bomio P，et al. Chem. Tech. 43：1991，(11/12) 409.
［122］ 华南工学院化学工程研究所吸收过程小组.塔填料.No3:1985,8.
［123］ 肖泛舟等.塔填料,No4:1986,16.
［124］ 梅慈云等.化工学报,1988,6:770.
［125］ 叶咏恒等.化学工程,1997,Vol 25.No3:27.
［126］ 北京化工大学.金属 IMPAC(Dg75)填料测试报告,1995.
［127］ 清华大学北京泽华化学工程公司.多鞍环散堆填料性能测试报告.1998.
［128］ 中国专利 98213905.5.
［129］ Zuiderweg,et al.I Ch E SymposiuM Sekies.1992,128.
［130］ 黄洁等.化工设计,1998,No1:13.
［131］ 卢励生等.化工炼油机械,1982,No1:12.
［132］ 董谊仁等.石油化工,1984,Vol 13.No6:376.
［133］ 潘国昌等.化学工程,1994,Vol 22.No2,12.
［134］ Bravo J L,et al.IChemE Symposium Series 128.1992,A439.

[135] Sulzer.ChemTech.Separation columns for Distillation and Absorption.
[136] 李敦武.化学工程,1993,Vol 21,No4:16～20.
[137] PAC型轻质强化陶瓷孔板规整填料技术研究报告.湖南安沙尼传质设备有限公司.1996.
[138] Stikkelman R M,et al.I.Chem.E.Symp Series.No104:1987,B155.
[139] Zogg M.Chem.Ing.Tech.1973,45(2):67.
[140] 潘国昌. 化学工程，1993，Vol 21. No3：9.
[141] Bomio P. Chem. Ing. Tech. 1977，49(11)：895.
[142] 上海化工研究院. 新型波纹填料的研究. 1986.
[143] 刘乃鸿等. SW型网孔波纹填料的开发及工业应用. 1992.
[144] Bühlmann U. Performance of Rombopak Structured Column Packing in Distillation.
[145] Chen G K，et al. C. E. P. 1983，Vol 79 No11：49.
[146] 瑞士Kühni公司资料.
[147] Silvey F C，et al. I. Chem. E. Symp. Series. No：32：1969. 94，18.
[148] 黄洁. 化工设计，1997，No3：23.
[149] 张雯. 化工设计，1997，No6：38.
[150] 张学等. 中国发明专利，94119051. x.
[151] 周伟等. 石油化工设备，1998，No27：No3. 8.
[152] 天津新天进科技开发有限公司. 专利CN2177522Y.
[153] 兰仁水. 石油化工设计，1994，11(4)，61.
[154] 董谊仁. 化工生产与技术，1998，No1，1.
[155] 潘国昌. 中国专利，ZL96249334. 1.
[156] Spiegel L. Paper Present at AI CHE Annual Meeting，Chicago，November，1990.
[157] Zuiderweg F J，et al. ICHEME Symposium Series. No 128：A181.
[158] Spekuljak Z，et al. Chem，Eng. Technal 1994，17，61.
[159] 郭久阳等. 化工机械，1995，Vol 22，No6，9.
[160] 董谊仁等. 化工生产与技术，1998，No2，1.
[161] 董谊仁等. 化学工程，1990，Vol 18，No3，28.
[162] C 贾德森 金. 分离过程. 北京：化学工业出版社，1987.
[163] 赵汝文等. 化学工程，1993，Vol 21 No1，4.
[164] Kister H Z. Distillation Operation McGraw-Hill，1990.
[165] 魏兆灿等. 塔设备设计. 上海：上海科学技术出版社，1988.
[166] Chen G K，et al. Hydrocarbor Pro. 1989，2. 37.
[167] 裘俊红等. 石油化工设备，1991，Vol 20 No2. 28.
[168] 潘国昌. 化学工程，1998，Vol 26. No1. 6.
[169] 潘国昌. 中国专利，ZL96249334. 1.
[170] 李鑫钢. 规整填料及其工业应用. 天津大学化学工程研究所炼油组，1996：10.
[171] 宋小文等. 中国专利，ZL 95208317. 5.
[172] 浙江大学化工原理组. 化学工程，1972，Vol 1，4～5，79.
[173] 化工机械手册编委会. 化工机械手册. 天津：天津大学出版社，1991.
[174] 《化工设备设计手册》编写组. 化工设备设计手册(1). 上海：上海人民出版社，1973.

第5章　膜　分　离

5.1　概　　述

5.1.1　引言[1～3]

众所周知，材料、能源和信息被誉为当代工业的三大支柱，其中材料又是工业的基础，因此，某些具有特殊功能的新材料，不仅能满足新技术革命的需要，而且是工业生产的重要保证。

在名目繁多的功能新材料中，分离膜是近年来最被人们关注的一种。以它为分离介质的膜分离技术，自20世纪60年代以来，取得了令人鼓舞的重大发展，目前，膜分离技术已作为一项新兴技术，跨入了各生产与科技领域，并取得了很好的经济效益和社会效益。

应当指出，随着近代高科技的发展，分离膜的开发和研究领域日益拓宽，几十年来分离膜技术已包括微滤、超过滤、纳滤、反渗透、气体分离、渗透蒸发、透析、液膜、电渗析及膜蒸馏等众多分支。总之，膜分离技术不论在研究开发或推广应用等方面，都取得了令人瞩目的成就。

5.1.2　膜分离技术的发展简史

膜可以被看作是两相之间的一个半渗透的隔层（薄层），该隔层可以是固体、液体，甚至是气体的。半渗透性质主要是为了保证分离效果。膜截留分子的方式有多种，例如，按分子直径大小截留，按不同渗透系数截留，按电荷截留，按不同的溶解度截留等。

1748年，Abble Nollet最早从水能自发地穿过猪膀胱而进入酒精溶液的事实中，发现了渗透现象，一个世纪后，Graham又发现了透析（dialysis）现象，于是膜的分离作用才被重视起来。

1953年初，Reid在美国佛罗里达大学首先发现了醋酸纤维素膜有良好的半透性，令人遗憾的是其水通量非常小，不能满足要求，1960年Loeb和Sourirajan用相转化工艺制备出世界上第一张具有历史意义的高性能非对称的醋酸纤维素反渗透膜。这一发展激发了工业界和学术界的兴趣，于是反渗透法首先应用于海水与苦咸水的淡化，后来又逐步面向其它的膜过程和应用。这可以说是膜分离技术的黄金时代（1960～1980年）。这20年间，膜分离技术的各个方面，如研究手段、化学与物理构造、成膜工艺、构型与包装、应用等，都取得了长足的进展，膜分离技术日臻成熟。

5.1.3　膜分离过程的分类[3,4]

膜的分离作用是借助于膜在分离过程中的选择渗透作用，使混合物得到分离。因此，分离膜是膜分离过程的核心介质。

分离膜的分类方法一般有以下几种：

（1）按分离机制进行分类

① 具有所需孔径的膜。膜的孔径大小虽有差别，但分离原理与筛网、滤纸的分离相同。

② 无孔膜。分离原理类似于萃取。由于被分离物与高分子膜的亲和性强，进入膜分子间隙的粒子经溶解-扩散机制，从膜的另一侧被分离出来。

③ 具有反应性官能团作用的膜。例如离子交换膜，当电荷相同时就互相排斥。

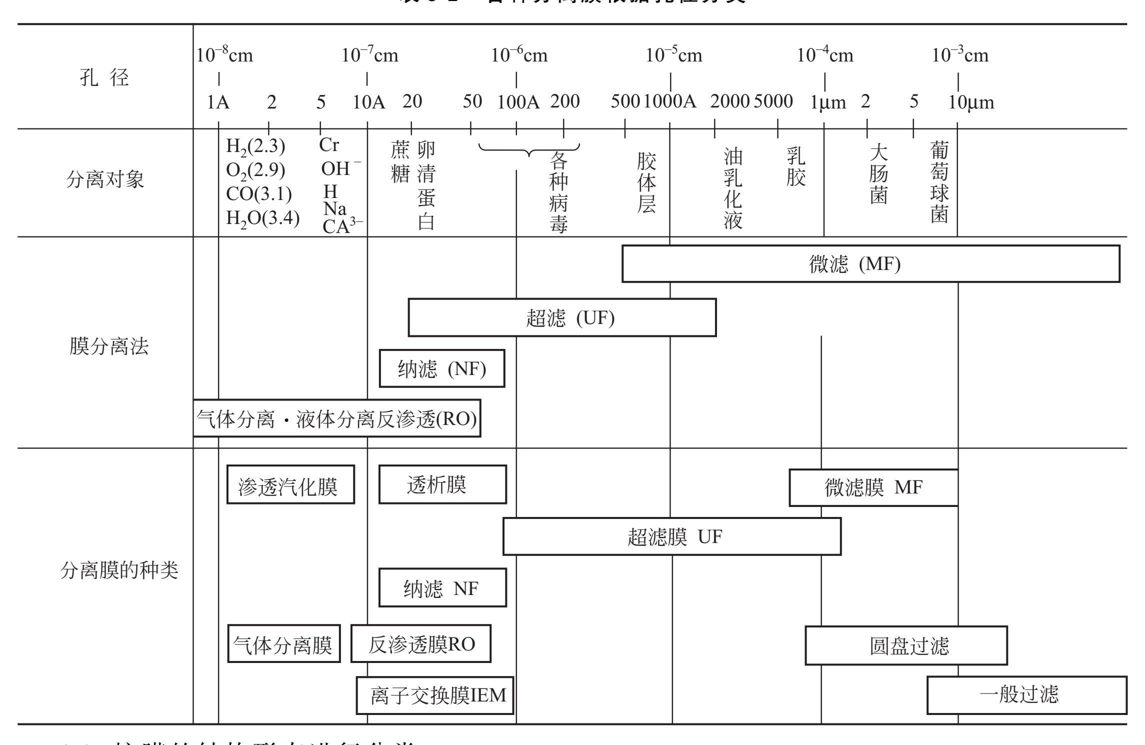
（2）按分离的驱动力和孔径进行分类

表 5-1、表 5-2 为按照不同的驱动力、孔径对分离膜进行的分类。

表 5-1　按驱动力对功能高分子膜进行分类

膜的种类	膜的功能	分离驱动力	透过物质	被截留物质
微　滤	多孔膜、溶液的微滤、脱微粒子	压力差	水、溶剂、溶解物	悬浮物、细菌类、微粒子
超滤	脱除溶液中的胶体、各类大分子	压力差	溶剂、离子和小分子	蛋白质、各类酶、细菌、病毒、乳胶、微粒子
反渗透和纳滤	脱除溶液中的盐类及低分子物	压力差	水、溶剂	无机盐、糖类、氨基酸、BOD、COD 等
透析	脱除溶液中的盐类及低分子物	浓度差	离子、低分子物、酸、碱	无机盐、尿素、尿酸、糖类、氨基酸
电渗析	脱除溶液中的离子	电位差	离子	无机、有机离子
渗透气体	溶液中的低分子及溶剂间的分离	压力差 浓度差	蒸汽	液体、无机盐、乙醇溶液
气体分离	气体、气体与蒸汽分离	浓度差	易透过气体	不易透过气体

表 5-2　各种分离膜根据孔径分类



（3）按膜的结构形态进行分类。

可分成普通形状的平板膜、管状膜、也可卷成螺旋状的袋状膜；另一种是中空纤维膜。

对于膜，不仅要求其能达到分离目的，还要求其能通过大量溶液。因此，除了符合设计要求的孔径尺寸或分离性能外，还必须尽量减小膜的厚度。膜厚度减小后需要有载体支撑。形成

膜的高聚物与多孔质载体可以是同一种高聚物，也可以是不同的高聚物（即复合体）。这种有载体支撑的高分子膜称为皮层膜。皮层膜可分为孔径随厚度变化的和均一（不变化）的两种，前者称为非对称膜，后者称为对称膜。

综上所述，现将各种膜分离过程的基本概念及特征列于表 5-3。

表 5-3　各种主要膜分离过程的基本概念示意及其特征

过　程	概　念　示　意	膜类型	推动力	透过物质	被截留物质
微过滤	原料液；渗透液	多孔膜 非对称膜	压力差 （0.01～0.2MPa）	水、溶剂、溶解成分，胶体	悬浮物质（胶体，细菌）各种微粒
超过滤	原料液；浓缩液；渗透液	非对称膜	压力差 （0.1～1MPa）	溶剂、离子及小分子（相对分子质量＜1000）	生物制品、胶体及各类大分子（相对分子质量 1000～300000）
纳滤	原料液；浓缩液；渗透液	非对称膜 复合膜	压力差 （500～1500kPa）	溶剂、低价小分子溶质	1nm 以上物质
反渗透	原料液；浓缩液；溶剂；渗透液	非对称膜 复合膜	压力差 （1～7MPa）	水	全部悬浮物，溶解物和胶体
透析	原料液；纯化液；溶质；不纯液；透析液	非对称膜 离子交换膜	浓度差	离子、低分子量有机质、酸、碱	相对分子质量大于 1000 的溶解物和悬浮物
电渗析	淡水；浓缩液；阴极；阴极；阴膜；阳膜；原料	离子交换膜	电位差	离子	所有非解离和大分子颗粒
气体分离	混合气；剩余气体；渗透气体	均质膜 复合膜	压力差 （0.1～15MPa）	气体	不易和不可渗透气体
渗透气体	原料液；剩余气体；渗透蒸气	均质膜 复合膜	浓度差	易渗物	难渗物

鉴于功能高分子膜在分离工程中应用最广，影响最大，为此，有关这方面的内容将作为本章论述的重点。

5.2　膜分离过程及其应用

5.2.1　压力驱动膜过程

如上所述，压力驱动膜过程一般包括微孔过滤、超过滤、纳滤、反渗透、气体分离等。分

述如下：

5.2.1.1　微孔过滤[5~7]

微孔过滤（microfiltration，MF）（也称精密过滤）与其它膜过程相比，应用最早、用量最多、经济价值也最大，是现代在工业尤其是尖端技术工业中确保产品质量的必要手段。

（1）微孔滤膜

微孔滤膜通常是由特种纤维素酯或高分子聚合物及无机材质制成。它包括的孔径范围一般在0.1～10μm，主要用来从气相和液相中截留微粒、细菌、污染物等有形物质以求得净化、分离和浓缩。

① 微孔滤膜的主要特征

a. 孔径均一　微孔滤膜的孔径十分均匀，例如平均孔径为0.45μm的滤膜，其孔径变化范围在0.45μm±0.02μm。图5-1为微孔滤膜与滤纸的孔径分布比较，图5-2为用压汞法测定的几种微孔滤膜的孔径分布曲线。

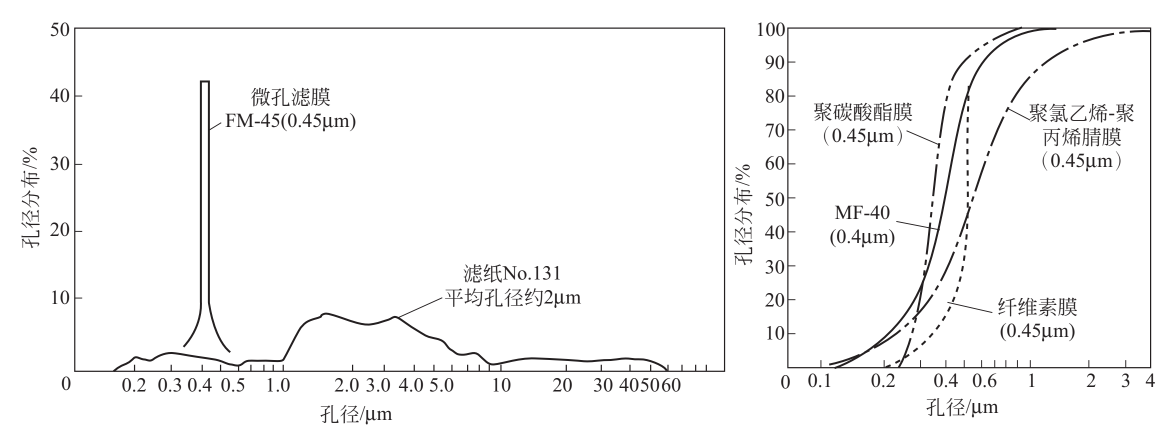


图5-1　微孔滤膜与滤纸的孔径分布　　图5-2　用压汞仪测得的孔径分布

表5-4列出了国外一些主要商品微孔滤膜的最大孔径、平均孔径以及它们的比值。

表5-4　微孔滤膜的最大孔径与平均孔径

商品名	最大孔径 $r_{max}/\mu m$	平均孔径 $\bar{r}/\mu m$	孔径比 $r_{max}/\bar{r}$	商品名	最大孔径 $r_{max}/\mu m$	平均孔径 $\bar{r}/\mu m$	孔径比 $r_{max}/\bar{r}$
Gelman	0.85～0.90	0.20	4.2～4.5	Sartorius	0.43～0.45	0.10	4.3～4.5
	1.40～1.51	0.45	3.1～3.3		1.09～1.11	0.22	4.9～5.0
	2.82～3.02	0.80	3.5～3.7		1.28～1.40	0.45	2.8～3.1
	3.85～4.23	1.20	3.2～3.5		1.76～1.92	0.60	2.9～3.2
Millipore	0.77～0.80	0.22	3.5～3.6		2.23～2.49	0.80	2.8～3.1
	1.46～1.51	0.45	3.2～3.3		3.26～3.85	1.20	2.7～3.2
	1.11～1.14	0.30	3.7～3.8	Oxoid	0.88～0.92	0.45	2.0
	2.06～2.23	0.65	3.2～3.4	Nuclepore	0.77	0.20	3.8
	3.53～3.85	1.2	2.8～3.2		1.63～1.69	0.60	2.7～2.8
Scheicher & Schuel	1.32～1.51	0.45	2.9～3.3		2.23～2.35	0.80	2.8～2.9
	1.92～2.06	0.6	3.2～3.4		2.65～2.82	1.0	2.7～2.8
	2.35～2.49	0.8	2.9～3.1				

b. 高空隙率　微孔滤膜的表面上有无数微孔，约为10^7～10^{11}个/cm^2，空隙率一般可高达80%左右，通常其通量比具有同等截留能力的滤纸至少快40倍。

c. 滤材薄　大部分微孔滤膜的厚度都是 150μm 左右，较一般过滤介质为薄。当过滤一些高价液体或少量贵重液体时，被膜所占有的液体损失量少。另外，运输时单位面积的重量轻（5mg/cm^2）。储存时少占空间也是其优点。

d. 驱动压力低　由于空隙率高、滤材薄，因而流动阻力小，一般只需较低的压力（约 207kPa）即可。

② 微孔滤膜的特性测定

主要有厚度、过滤速度、空隙率、孔径及其分布 4 个方面。

厚度通常用 0.01mm 的螺旋千分尺测定，较严格的方法是以专用的薄膜测厚仪测定。它的优点是可以在一定的压强下（如 0.0981MPa），得到较精确的结果。

过滤速度是以恒压连续过滤装置测定流体在一定温度和压力下，单位时间内透过单位膜面积的液体量。

空隙率是通过测定膜的表面密度ρ_0、真密度ρ_1，按式(5-1）求得的：

$$\varepsilon=\left(1-\frac{\rho_0}{\rho_1}\right)\times 100\% \tag{5-1}$$

微孔滤膜的孔径对严格控制成膜条件和选择滤膜的最佳应用极为重要。常用的孔径测定方法有压汞法、泡压法、气体流量法和已知颗粒通过法等。由于各法的假设条件和样品膜的情况不同，所得结果往往相差很大。一般应注意尽量结合实际使用的状态来选定测试方法。有些商品膜在出厂标示孔径时，通常也都注明所用的测定方法。

(a)　(b)　(c)

图 5-3　几种有代表性的膜断面结构

③ 微孔滤膜的形态结构

常见的几种微孔滤膜的电镜扫描图像一般属于多孔体结构，其形态通常可分为以下 3 种类型（参见图 5-3）。

a. 通孔型　例如核孔（nuclepore）膜，它是以聚碳酸酯为基材，膜孔呈圆筒状垂直贯通于膜面，孔径异常均匀。

b. 网络型　这种膜的微观结构与开孔型的泡沫海绵类似，膜体结构基本上是对称的。

c. 非对称型　其中有海绵型与指孔型两种，都可以认为是上述两种结构的不同型式的复合。

非对称型微孔滤膜是日常应用比较多的膜品种之一，图 5-4 为放大 10000 倍的非对称型微孔滤膜的正、反两面及横断面的扫描电镜照片。

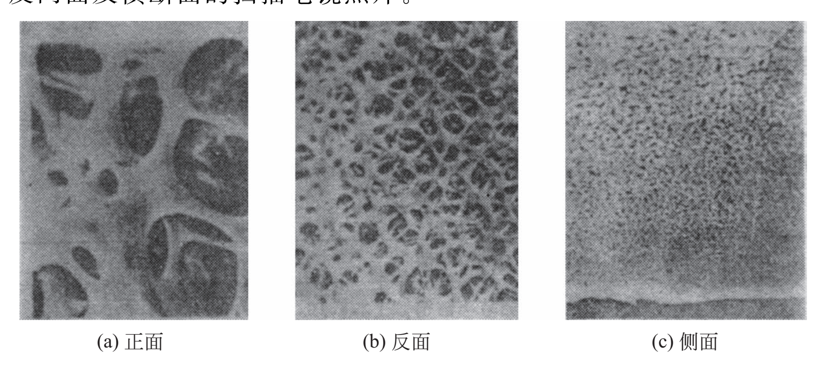


图 5-4　非对称微孔滤膜的电镜照片（10000 倍）

由图可见，膜的正面和反面都有许多不甚规则的圆孔张开着。其孔径由膜正面向着膜的反

面方向逐渐缩小。这种结构使得在过滤过程中，正面侧恰好承担了前处理或预滤的任务，从而使透过量偏高。图 5-5 表明了采用同一种膜的正反两面过滤时在透过量上的差异。由图可见，正面过滤和反面过滤尽管时间一样，但由于过滤方向不同，前者的透过量是后者的两倍。

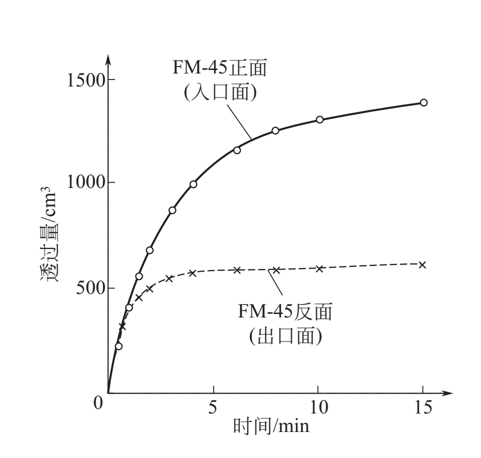
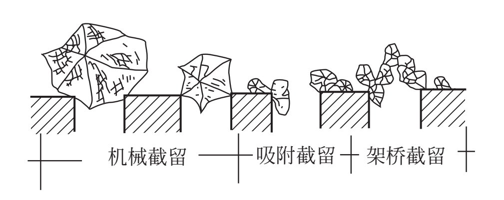


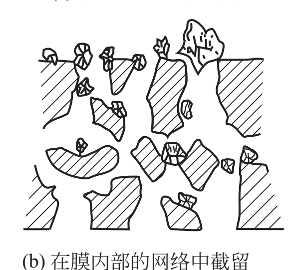
图 5-5　滤膜正反两面透过量的差异

滤过液：4%糊精水溶液（1.4cP）；

滤器大小：ϕ47mm；过滤压力：93.2kPa



(a) 在膜的表面层截留



(b) 在膜内部的网络中截留

图 5-6　微孔滤膜的各种截留作用示意图

④ 微孔滤膜的截留机理

微孔滤膜的截留机理因其结构上的差异而不尽相同。根据电镜观察，认为微孔滤膜的截留作用大体可分为以下几种（参见图 5-6）。

a. 机械截留作用　指膜可以截留比其孔径大或与孔径相当的微粒等杂质——过筛作用；

b. 物理作用或吸附截留　Pusch 等人提出除考虑孔径大小以外，还要考虑各种因素（包括吸附和电的性质）的影响；

c. 架桥作用　从电镜观察中可以见到，在孔的入口处，微粒因为架桥作用同样也可被截留；

d. 网络型膜的网络内部截留作用　微粒并非被截留在膜的表面而是在膜的内部。

如上所述，对滤膜的截留作用来说，机械作用固然相当重要，但微粒等杂质与孔壁之间的相互作用有时比孔径大小更显得突出。

（2）微孔过滤器及其应用

由于微孔滤膜性脆易碎，机械强度较差，因而在实际使用时，必须把它衬贴在平滑的多孔支撑体上。最常用的支撑体是烧结不锈钢或烧结镍等，其它还有尼龙布或丝绸等均可，但它们还需以密孔筛板作为支撑。此外，为了增加滤膜的强度，也可制成带衬布的微孔滤膜。

国内外主要微孔滤膜的生产厂家、商品型号及其性能参见表 5-5 和表 5-6。

表 5-5　国产主要微孔滤膜和装置的性能概况

单位	类型	膜材料	膜孔径/μm
杭州水处理技术研究开发中心	折叠滤芯、平板滤膜	CN-CA，PAN	0.22～70
无锡市超滤设备厂	折叠滤芯、平板滤膜	CN-CA，CA-CTA	0.22～0.8
无锡化工研究院	折叠滤芯、平板滤膜	CA-CTA	0.22～0.8

续表

单位	类型	膜材料	膜孔径/μm
核工业部八所	折叠滤芯、平板滤膜	CN-CA	0.22～1.0
庆江化工厂	平板滤膜	CN-CA,CA,尼龙	0.2～10
上海医工院	平板滤膜	CN-CA	0.2～3.0
旅顺化工厂	平板滤膜	PSA	0.2～0.8
辽源市膜分离设备厂	平板、管式	PSA	0.1～3
机电部北京第十设计研究院	蜂房滤芯	PP,棉纤维	0.8～75
化工部南通合成材料实验厂	折叠滤芯、平板滤膜	尼龙-66	0.2～0.8
苏州净化设备厂	平板滤膜	CN-CA	0.2～3
上海第十制药厂	平板滤膜	CN-CA	0.2～3
上海集成过滤器材厂	折叠滤芯、平板滤膜	PS,PP,PTFE	0.2～0.60
中科院大连化物所	平板滤膜	PSA	0.2～0.8
中科院高能物理所	平板滤膜	PC	核孔膜
中国原子能科学研究院	平板滤膜	PC,PET	核孔膜
天津纺织工学院	中空	PP	
中国纺织大学	中空	PP	

表 5-6　国外微滤用膜器件的规格与性能

厂　　商	Brunswick	Gelman Acroflow	Millipole Durapare	Millipore Wafergard-40	Nuclepore Polycarbonate	Pall M-60 Ultipore	Sartorius Sartobran
过滤器名	BTSM	SUPER E	CVVI	WGVL	QR	MIE	Ⅱ
额定孔径/μm	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
滤芯构型	折叠式	折叠式	折叠式	折叠式	折叠式	折叠式	折叠式
高/in	10	9.8	10	4.0	10	10	10
直径/in	2.7	2.6	2.0	2.5	2.5		2.8
过滤面积/ft^2	5.8	5.2	7.4	2.2	18	7.5	6.4
结构材料①							
膜	PS	ACR_+/PES	MPVDF	MPVDF	PC	NYL/PET	CA
垂直支撑体	PES	PES/PP	PET		PP	PES	PP
芯柱	PS	ACE_+	PP		PP	PP	PP
套管	PS		PP		PP	PP	PP
端盖	PS	PS	PP	PS	PP	PES	PP
密封 O 形圈	S	EP	V	V	BM	S	S
小孔黏结	PU	PU	TP	TP		TP	
操作性能							
可完整性试验	是	是	是	是	是	是	是
最大压差/psi	80	80	50	60	100	80	74
操作温度/℃	20	88	23	20	25	50	20
最高操作温度/℃	126	88	80	100	79	50	
可清洗	是	是	是	是	是	是	是
水通量/Δp(psi)(gal)	0.7	0.9	.2.0	2.3	1.25	0.6	1.25
渗透性/(gpm/psiΔp·ft^2)	0.259	0.226	0.268	0.200		0.240	0.125

① ACE：乙缩醛共聚物；ACR：丙烯共聚物；BM：BUMA-M；CA：醋酸纤维素；EP：乙烯-丙烯共聚物；MPVDF：改性聚偏氟乙烯；NYL：尼龙；PC：聚碳酸酯；PES：聚乙醚砜；PET：聚对苯二酸乙烯酯；PP：聚丙烯；PS：聚砜；PU：聚脲；S：聚硅氧烷；TP：热塑塑料；V：氟橡胶。

微孔过滤主要用于分离流体中尺寸为 0.1～10μm 的微生物和微粒子。

在实验室中，它是检测有形微细杂质的重要分析工具。如饮用水中大肠菌群、啤酒中酵母和细菌、软饮料中酵母、医药制品中细菌的检测和空气中微生物的监测等。此外，还用于如注射剂中不溶性异物、航空燃料油中微粒子、水中悬浮物和排气中粉尘的检测、锅炉用水中铁分分析及放射性尘埃的采样等。

在工业上，微孔过滤主要用于生产灭菌的液体，例如：制取电子工业用去离子水、滤除啤酒中的菌类及空气中极微杂质的过滤等。总之，微滤技术在精密超净科技领域中，已成为提高产品质量，强化工作效率的重要手段。

5.2.1.2　超过滤[5,8～10]

超过滤（简称超滤）法自 20 世纪 20 年代问世以来，特别是 60 年代以后，很快从一种实验规模的分离手段发展成为重要的工业单元操作，并已日益被广泛用于某些含有各种小分子可溶性溶质和高分子物质（如蛋白质、酶、病毒等）溶液的浓缩、分离、提纯和净化，因而推动了工业生产、科学研究、医药卫生、国防和废水处理及其回收利用等方面的技术改造和经济建设。

（1）超过滤膜

超过滤膜的结构主要是各向异性膜，它是由一层极薄的表面“皮层”和一层较厚的起支撑作用的“海绵层”组成的薄膜，也称之为非对称膜。通过扫描电子显微镜观察已被证明超过滤膜的皮层是多孔的，孔径范围为 2～200nm。根据孔径对分离膜的分类可参见表 5-2。应当指出，当制膜时高分子含量较低时，上述海绵层将变成指状孔结构。图 5-7 为以扫描电子显微镜拍摄的超过滤膜断面结构照片。

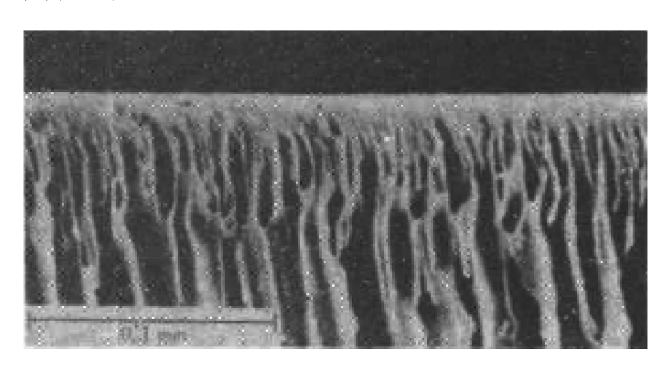


图 5-7　超过滤膜的断面扫描电镜照片

工业上常用的超过滤膜材料主要有醋酸纤维、聚砜、芳香族聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯和尼龙等高分子材料。

超过滤膜的制备方法可参阅本章 5.4 中的有关成膜工艺部分。

表示超过滤膜基本性能的参量和反渗透膜的大体相同，主要包括：

水通量：以 $cm^3/(cm^2 \cdot h)$ 表示；

截留率：以%表示；

化学物理稳定性：包括机械强度。

其中截留率在实际中更多的是用截留分子量来表征膜对不同分子量溶质的分离能力。可以通过膜对不同分子量溶质截留率的测定结果得出截留分子量曲线，一般取其截留率为 90%时所对应的分子量为截留分子量，如图 5-8 所示，也可用凝胶渗透色谱法测定超滤膜的截留分子量。

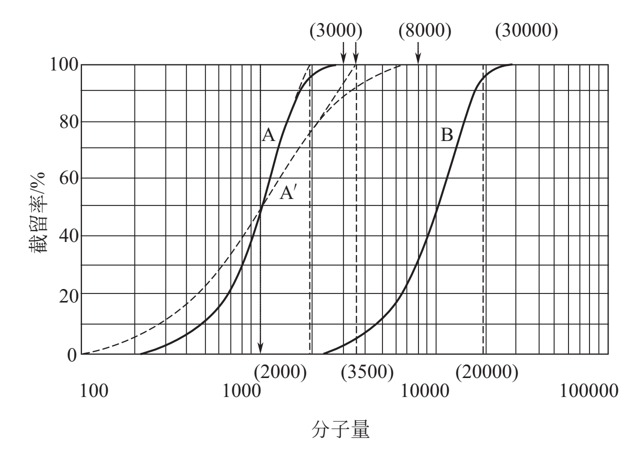


图 5-8　截留分子量（球形分子）曲线（凝胶渗透色谱法）

超滤膜的水通量，在实验室中一般用带搅拌的杯式超滤器测定。通常要求是有较大的水通量，较高的截留率和较好的化学物理稳定性。超过滤器若使用得当，通常能连续运转 1～2 年。暂时不用时，可保存在 1%甲醛水溶液或者 50%甘油水溶液中。

（2）超过滤膜的分离机制

最简单的超过滤器的工作原理如图 5-9 所示，即在一定的压力作用下，当含有大、小分子物质两类溶质的溶液流过被支撑的膜表面时，溶剂和小分子溶质（如无机盐类）将透过薄膜，作为透过物被收集起来，大分子溶质（如有机胶体等）则被薄膜截留而作为浓缩液回收。

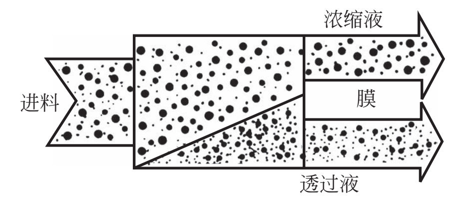


图 5-9　超过滤器工作原理

●大分子；•小分子；·水

通常凡是能截留分子量在 500 以上高分子的膜分离过程就被称为超过滤。

在超过滤中，大分子溶质等之所以不能像溶剂那样容易通过膜，主要是因为下列几种原因：

a. 被吸附在过滤膜的表面上和孔中（基本吸附）；

b. 被保留在孔内或者从那里被排出（堵塞）；

c. 机械地被截留在过滤膜的表面上（筛分）。

（3）超过滤器及其应用

超过滤器一般由若干超过滤组件构成。超过滤组件的形式与反渗透等的组件基本相同。通常也可分为板框式、管式、螺旋卷式和中空纤维式 4 种主要类型（参见本章中的 5.5）。

由于超过滤法处理的对象液体大多含有水溶性高分子、有机胶体、多糖类及微生物等，这些物质极易黏附和沉积于膜表面上，造成严重的浓差极化和堵塞。为了尽量减少此等因素造成的透水量衰减情况，通常必须大幅度提高原液流过膜面的线速度（超过 2m/s），使传质强化，从而最大限度地缩小由于极化或沉积所导致的不利影响。

表 5-7 为国内主要厂家生产的超过滤组件的型号、性能等情况。

下面是超过滤法的应用两例。

a. 淀粉工业废水的处理　在 30t/d 淀粉的马铃薯淀粉工厂中，每天排放内含 14t 非淀粉性固体物的大量废水。其中不溶物可通过沉淀、过滤等方法去掉，余下一些可溶性蛋白质、游离氨基酸、有机酸、糖、无机盐及含 0.5%～1.0%固体物，COD 为 9000～14000mg/L 的废水

表 5-7 我国研制的超滤膜及应用

研究单位	膜材料	截留分子量	纯水透过速率/[mL/(cm^2·h)]	组件构成	应用
北京市环境保护研究所	CA PSA	20000 20000	10(245kPa) 18(245kPa)	内压管式	电泳涂料回收,洗毛废水处理,EVA乳液水处理
北京工业大学	PS PSA	10000～60000 10000～60000	10～100 10～100	平板及管式	乳化切削冷却液处理,饮料除菌和澄清,酒的纯化,生物制品的纯化、浓缩和分离
中国科学院生态环境研究中心	PS SPS	10000 60000 10000 10000	3～8(98kPa) 20 60～120 10	平板管式及中空纤维	彩色显影液回收,印染废水处理,纺丝油剂回收,含原油废水的处理,聚乙烯醇退浆废水处理,医药工业中用于除菌、病毒和热源等,饮料除菌和澄清,酒的纯化,生物制品的纯化、浓缩和分离
中国电子工程设计院(北京)	CA	—	—	管式	
中国纺织大学(上海)	纤维素	—	—	中空纤维	
大连化学物理研究所	PS PSA	— —	— —	中空纤维	电子工业超纯水制备,饮用水制备
淡化和水处理开发中心(杭州)	CA PAN PSA	1000 5000 10000 40000 50000 40000 45000	0.3(196kPa) 3.5～5.6 6.0 8～10 10～12 50～300 40～200	管式 板式 卷式	电泳涂料的回收,医药工业中用于除菌、病毒和热源等,生物制品的纯化、浓缩和分离,电子工业超纯水制备,饮用水制备
膜科学技术研究所(兰州)	CA PS 动态形成膜	500～5000 25000 500～5000 100～150000	2～4(490kPa) 2～20 0.1～3 2～200	管式 管式与中空纤维管式	印染废水处理,医药工业中用于除细菌、病毒和热源,饮料除菌和澄清,酒的纯化,生物制品的纯化、浓缩和分离,电子工业超纯水制备,饮用水制备
兰州铁道学院	CA,PS	10000～60000	27(196kPa)	管式	印染废水处理,饮用水制备,电子工业超纯水制备
西北大学	CA-钛板	60000	50～100(490kPa)	板式、管式	印染废水处理
无锡化工研究院 天津膜分离工程研究所(天津纺织工学院)	CA PS	— 60000 20000	— 3～4(98kPa) —	板式、管式 中空纤维	生物制品的纯化、浓缩和分离 洗毛废水处理,聚乙烯醇退浆废水处理,医药工业中用于除菌、病毒和热源,饮料除菌和澄清,酒的纯化,生物制品的纯化、浓缩和分离,电子工业超纯水制备,饮用水制备
上海轻工业研究所①	PS MMA-AN	50000 10000 50000	— 18 24	平板式 中空纤维	
上海医药工业研究院	CA PS	10000～50000 70000	20(78kPa)	平板式 中空纤维	电泳涂料回收,乳化切削冷却液处理,医药工业中用于除菌、病毒和热源,饮料除菌和澄清,酒的纯化,生物制品的纯化、浓缩和分离,电子工业超纯水制备,饮用水制备
上海原子核研究所	SPS	10000～60000		管式	放射性废水处理,乳化切削冷却液处理,医药工业中用于除菌、病毒和热源,饮料除菌和澄清,酒的纯化
上海纺织研究院	PS	20000	8.6(196kPa)	中空纤维	纺丝油剂回收,电子工业超纯水制备,饮用水制备

① 现已不开展这方面工作,按研究单位英文名称首字母次序排列。

排出量高达1630t/d。可应用超过滤法处理，回收谷朊等有用蛋白质，并可再以反渗透法将COD值降低93%～99%。

b. 超滤法分离提纯无患子皂苷　无患子（Sapindus Mukorossi Gaertn），俗称油患子，肥珠子等。无患子果皮中所含的无患子皂苷具有很强的表面活性作用，是一种理想的香波原料；无患子皂苷还具有多种生物活性，如抗肿瘤、降血压、抗真菌、杀精子等。

据报道传统的分离工艺所需溶剂用量大、工艺复杂、产品纯度不高。魏凤玉等采用水提-超滤法提取分离无患子皂苷，结果表明在水提液中加入体积分数为2.0%的壳聚糖-醋酸絮凝剂时，预处理效果较好。正交实验表明，采用截留分子量为20k～50k的超滤膜，在温度25℃、膜面流速2.78×10^{-5}m/s、压力0.08MPa的条件下，所得无患子总皂苷的纯度可达67.02%；而采用6k超滤膜所得无患子皂苷的产品纯度可达72.42%以上，结果为无患子皂苷的工业化生产提供依据。

5.2.1.3　纳滤[4,5,11,12]

(1)“纳滤”术语的由来

纳滤（NF）是介于传统分离范围的超滤和反渗透之间，一种新型分子级分离技术，是分离膜家族的新成员。实验表明，它能使90%的NaCl透过膜，而使99%的蔗糖被截留。由于该膜在渗透过程中截留率大于95%的最小分子约为1nm（非对称微孔膜平均孔径为2nm），故被命名为“纳滤膜”（nanofiltration membrane），这就是“纳滤”一词的由来。

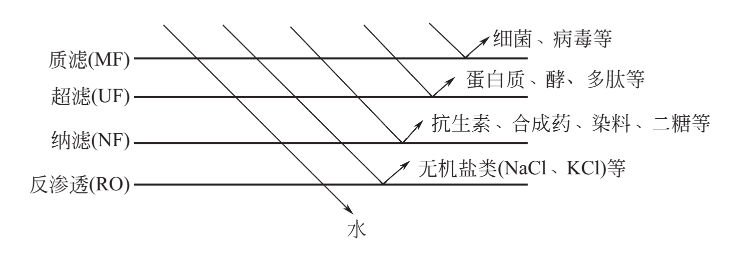


图5-10　膜分离特性

纳滤膜与其它分离膜的分离性能比较如图5-10所示。从图5-10可见，纳滤恰好填补了超滤与反渗透之间的空白，它能截留透过超滤膜的那部分小分子量的有机物，透析被反渗透膜所截留的无机盐。

纳滤膜的制法可参阅本章5.4中的有关成膜工艺部分。

(2) 纳滤膜的分离机理与性能

纳滤膜的分离机理与反渗透膜的相似。遵循下列膜传递方程式：

$$F_w = A(\Delta p - \Delta\pi) \tag{5-2}$$

$$F_s = B\Delta c \tag{5-3}$$

式中，F_w、F_s分别为溶剂和溶质的膜通量；A、B是与膜材质有关的常数；Δp、$\Delta\pi$和Δc分别为膜的两侧外加压力差、渗透压差和溶质的浓度差。

由于无机盐能透过纳滤膜，使其渗透压远比反渗透膜的低。因此，在通量一定时，纳滤过程所需的外加压力比反渗透的低得多；而在同等压力下，纳滤的通量则比反渗透大得多。此外，纳滤能使浓缩与脱盐同步进行。所以用纳滤代替反渗透，浓缩过程可有效、快速的进行，并达到较大的浓缩倍数。

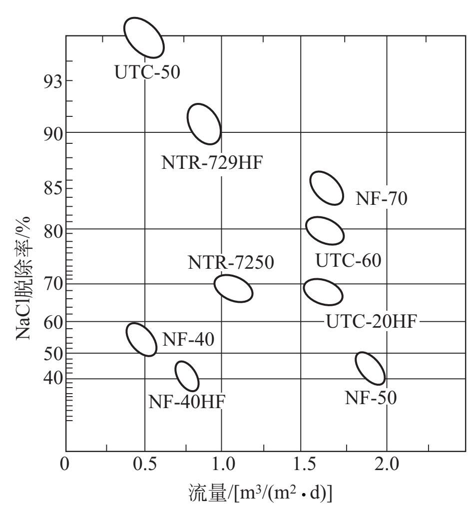


图 5-11　某些商品纳滤膜的脱盐率

（500mg/L NaCl，7.35×10⁵Pa，25℃）

纳滤膜亦称超低压反渗透膜，它主要去除直径为 1nm 左右的溶质粒子，截留分子量为 100～1000。纳滤膜的一个很大特征是膜本体带有电荷性。这是它在很低压力具有较高脱盐性能和截留分子量为数百的膜也可脱除无机盐的重要原因。纳滤膜组件的操作压力一般为 7×10^5Pa 左右，最低的为 3×10^5Pa。它对分子量大于 300 的有机溶质有 90%以上的截留能力，对盐类有中等程度以上的脱除率。在水处理和食品加工中用途广泛。几种代表性的商品纳滤膜性能参见图 5-11。NF-50、NF-70 超薄层为交联的芳香聚酰胺，UTC-20HF、UTC-60、NTR-7250、NF-40HF、NF-40 的超薄层为聚哌嗪酰胺。

（3）纳滤膜的构型、组件及装置

膜组件包括螺旋卷式、管式和平板式等构型。卷式膜单位体积中拥有较大膜面积，其造价较低，但在操作中膜间隙之间易堵塞；管式膜在单位体积中的膜面积较小，造价稍高，但防阻塞性能好，清洗也方便，最为通用；平板式膜组件易产生浓差极化现象，引起膜的污染，一般用于小型选膜实验中。

通过中试实验可模拟实际的工业分离过程，优化膜分离工艺条件，获得相关技术参数，然后计算处理一定量料液所需的膜面积，以此确定所需膜组件的数量与设备大小，进而亦可进行成本核算与经济效益的分析。

纳滤膜厂商及其膜产品的性能介绍见表 5-8、表 5-9。

表 5-8　国产纳滤膜组件的规格与性能

厂商		国营八二七一厂		大连化物所	上海原子核所
型号		8040-CBLN	8040-PBLN	4040-NP-Ⅰ	4040-HW4-Ⅰ
规格	外径/长度/mm	ϕ201.0/1016.0	ϕ201.0/1016.0	ϕ100.1/1016.0	ϕ100.1/1016.0
	湿润态质量/kg	约 16.4	约 16.4		
	有效膜面积/ft²	32.0	32.0	6.0	6.24
性能	最低脱盐率/%	50(NaCl) 96($MgSO_4$)	50(NaCl) 96($MgSO_4$)	30～40(NaCl) 90～95($MgSO_4$)	
	透过水量/$m^3\cdot d^{-1}(gal\cdot d^{-1})$	31.2(8242)	33.6(8876)	21.6(5706)	14.4(3804)②
	膜材质①	CA	APA	APA	PEK
测试条件	测试液浓度/(mg/L)	500,NaCl 和 $MgSO_4$ 各占 50%		2000,单一溶质	
	操作压力/MPa(psi)	1.4(200)	1.4(200)	1.0(143)	
	测试液温度/℃	25	25	20	25
	单只组件水回收率/%	10～15	10～15	10～15	
	测试液 pH 值范围	5.5～6.5	8	7	
使用条件	最高进水温度/℃	35	45	60	80
	连续使用温度/℃			40	
	进水 pH 值范围	4～7	2～11	3～9	

续表

厂商		国营八二七一厂		大连化物所	上海原子核所
型号		8040-CBLN	8040-PBLN	4040-NP-Ⅰ	4040-HW4-Ⅰ
使用条件	最高操作压力/MPa(psi)	2.1(300)	2.1(300)	1.5(214)	
	最高进水流量/$m^3 \cdot h^{-1}$($gal \cdot d^{-1}$)	17.0(107783)	17.0(107783)	4.2(26629)	
	进水最高 SDI(15min)	<4	4	<4	<4
	进水余氯/10^{-6}	0.3～0.5(1.0)	0.1	<0.1	<0.1
	单只组件最高压力损失/MPa(psi)	0.1(14)	0.1(14)		

① APA——芳香聚酰胺；CA——醋酸纤维素；PEK——聚乙醚酮。

② 截留分子量为600。

表 5-9　国产纳滤膜及其元件与国外同类产品的性能对比

膜型号	厂商	性能		测试条件		备注
		脱除率/%	水通量	操作压力/MPa	供液浓度/(mg/L)	
NF-CA 膜	国家海洋局杭州水处理中心	10～85 90～99	20～80L/($m^2 \cdot h$) 25～85L/($m^2 \cdot h$)	0.5～2.0 0.5～2.0	2500 2000～2500	NaCl-H_2O $MgSO_4$-H_2O
NF-CA 卷式元件	国家海洋局杭州水处理中心	37～63.6 97.7～99.3	240～360L/h 250～300L/h	1.25～1.30 1.25～1.30	2539～2565 2131～2644	NaCl-H_2O $MgSO_4$-H_2O
中空纤维元件	国家海洋局杭州水处理中心	50 左右 >95	>700L/h >700L/h	1.0 1.0	2000 2100	NaCl-H_2O $MgSO_4$-H_2O
CA	Fluid Systems	74	2.36L/($m^2 \cdot h \cdot bar$)	13.8bar	0.1%	NaCl-H_2O
CA_{20}	Hoechst	30	6.8L/($m^2 \cdot h \cdot bar$)	5bar	0.06%	NaCl-H_2O
CA_{50}	Separation	70	2.2L/($m^2 \cdot h \cdot bar$)	5bar	0.06%	NaCl-H_2O

注：1. 卷式元件有效膜面积为7.6m^2。

2. 中空纤维元件有效膜面积为38m^2。

（4）纳滤在工业上的应用

纳滤膜对液体组分的分离与其它分离膜一样，具有下列优点：如分离效率高、节能、不破坏产品结构、少污染等。此外是操作方便、结构紧凑、维修费用低、易于自动化。纳滤膜在工业诸领域中得到日益广泛的应用。

① 6-氨基青霉烷酸（6-APA）的浓缩与回收　6-APA 是一种重要的半合成抗生素原料，用于生产各种半合成青霉素药物，如氨苄西林、阿莫西林等。6-APA 的化学合成品成本很高，生产上采用青霉素 G 钾盐粗品在青霉素酰化酶作用下裂解而制得。所得裂解液中 6-APA 的质量分数为 4%左右（以效价计约为 100000μ/mL）。用适当的溶剂如醋酸丁酯，再加酸调 pH 值，萃取分离出苯乙酸，水相中的 6-APA 经调节 pH 值至其等电点 pH=4.2，即可结晶析出。也可加一定量甲醇或乙醇于裂解液中，调 pH 值至 6-APA 的等电点及冷却使其直接结晶。但上述两种方法都因 6-APA 浓度低，母液体积大，结晶收率受到一定限制。大约有质量分数为 0.4%的 6-APA 残留在母液中，即意味着有 10%的产品残留在母液中无法回收而损失。

生产上可采用真空蒸发设备浓缩裂解液，以减小母液体积，进而减少母液中产品残留引起的损失。但 6-APA 是热敏性物质，其 β-内酰胺环易开裂而失去抗菌活性。因此，对蒸发设备的真空度要求很高，各种条件近乎苛刻。利用反渗透膜浓缩与回收 6-APA，因膜受污染、堵

塞或无法抵受溶剂侵蚀等原因而达不到预期效果。

针对上述情况，吴麟华采用耐溶剂的管式纳滤膜浓缩 6-APA 裂解液。6-APA 的相对分子质量为 216，选用的膜组件是英国 PCI 公司的 AFC30 型管式纳滤膜，该膜截留分子量约 200，两根膜并联操作，每根膜的面积为 1.2m^2。裂解液由江西东风药业集团的东星化学有限公司提供。操作条件：温度 6～12℃，进液压力为 5MPa，流量为 38L/min，每批裂解液均为 160L。6-APA 的效价用碘量法分析测定。中试结果参见表 5-10。由表可见，膜的平均截留率在 99% 以上，而透析损失率小于 1%，浓缩效果是比较理想的。

表 5-10　以纳滤膜浓缩 6-APA 裂解液的中试结果

批号	裂解液效价/(μ/mL)	浓缩液体积/L	浓缩液效价/(μ/mL)	透析液体积/L	透析液效价/(μ/mL)	浓缩收率/%	透析损失率/%	浓缩过程平均通量/[L/(m^2·h)]
1	70078	60	184940	100	1033	99.0	0.9	33.4
2	91654	85	171030	75	1270	99.1	0.6	35.8
3	91599	75	194473	85	1469	99.5	0.8	29.0
4	104031	77	214505	83	2087	98.7	1.0	28.6
5	94680	73	207112	87	1642	99.8	0.9	30.2
平均						99.2	0.8	31.4

② 纳滤技术在丝素活性肽生产中的应用　天然丝素蛋白不溶于水，难以被酶直接水解，一般采用高浓度的中性盐溶液溶解丝素蛋白，脱盐后获得的丝素蛋白溶液再用酶水解来制备丝素肽，但此法只能在实验室规模制备丝素肽产品。周凤娟等对传统的丝素肽的生产工艺进行改进，即精炼丝用高浓度的 $CaCl_2$，溶液溶解后，溶丝液不经脱盐，直接加入蛋白酶进行酶解反应，然后再用纳滤设备脱除酶解液中的 $CaCl_2$，得到的浓缩液喷雾干燥后制得高纯度的丝素肽粉。此工艺可实现工业化规模生产一定相对分子质量分布的丝素肽产品，目前在国内外还未见报道。

由于丝素蛋白酶解液中含有高浓度的 $CaCl_2$，因此，脱盐是丝素肽生产工艺中最重要的一个环节. 文章采用纳滤技术脱除酶解液中高浓度的盐，研究操作参数对纳滤脱盐效率的影响，并优化脱盐的工艺条件，为此法的工业应用奠定技术基础。纳滤流程见图 5-12。

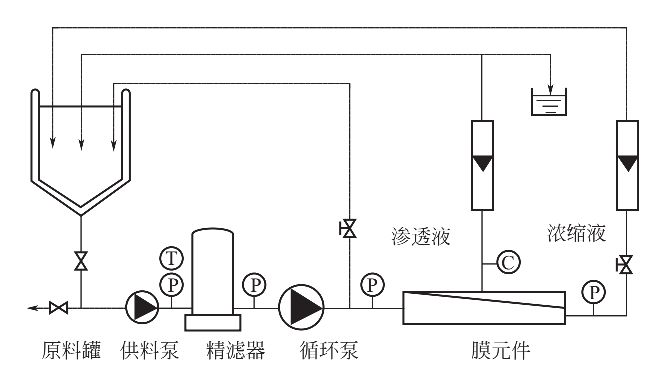


图 5-12　纳滤流程

最后结论如下。a. 确定了最佳的纳滤工艺参数：操作压力 1.0MPa，进料温度 35℃，进料质量浓度 45g/L，进料流量 90L/h。b. 用 NaOH 水溶液、三聚磷酸钠和 EDTA 四钠盐水溶液对纳滤膜进行清洗，膜通量恢复率可达到 92%～96%，能较好恢复膜的性能。c. 经过纳滤

膜脱盐试验后，丝素肽回收率达到92%，脱盐后的料液干燥后产品灰分含量为2.34%。d. 采用纳滤设备脱除丝素蛋白酶解液中高浓度的盐在技术上是完全可行的。

5.2.1.4　反渗透[4,13~15]

(1) 渗透、渗透压及反渗透

一种只能透过溶剂而不能透过溶质的膜，一般称之为理想的半透膜。当把溶剂和溶液（或把两种不同浓度的溶液）分别置于此膜的两侧时，纯溶剂将自然穿过半透膜而自发地向溶液（或从低浓度溶液向高浓度溶液）一侧流动，这种现象叫做渗透（osmosis）。当渗透过程进行到溶液的液面产生一压头 H，以抵消溶剂向溶液方向流动的趋势，即达到平衡时，此 H 就被称为该溶液的渗透压 π ［参见图 5-13(a)］。

渗透压的大小取决于溶液的种类、浓度和温度，而与膜本身无关。在这种情况下，若在溶液的液面上再施加一个大于 π 的压力 p 时，溶剂将与原来的渗透方向相反，开始从溶液向溶剂一侧流动，这就是所谓的反渗透（reverse osmosis），参见图 5-13(b)。凡基于此原理所进行的浓缩或纯化溶液的分离方法，一般称之为反渗透工艺。

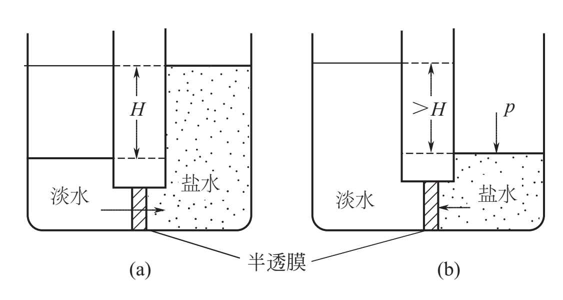


图 5-13　渗透与反渗透

一种溶液的渗透压通常可根据范托夫（Van't Hoff）渗透压公式计算：

$$\pi = ic_s RT = 0.08206 ic_s T \tag{5-4}$$

式中　i——范托夫系数，当电解质完全解离时，其值等于解离的阴阳离子总数；

c_s——溶液中溶质的浓度，mol/L；

T——热力学温度，K。

例如，求苦咸水在25℃时的渗透压，可作如下近似计算：

设　$c_s = 0.1$mol/L；

$T = 273 + 25 = 298$K；

$i = 2$（全部按 NaCl 计）。

由式(5-4) 得

$$\pi = 0.08206 \times 2 \times 0.1 \times 298 = 0.4955\text{MPa}\ (4.89\text{atm})$$

又如，当求取浓度为 0.2mol/L，i 值为 1.83，温度为 0℃的 KCl 水溶液的渗透压时，可由下列计算得到：

$$\begin{aligned}\pi &= 0.08206 ic_s T \\ &= 0.08206 \times 0.2 \times 1.83 \times 273.15 \\ &= 0.8309\text{MPa}\ (8.2\text{atm})\end{aligned}$$

在一定温度下，对于二元体系来说，如果组分浓度以摩尔分数 X_s 表示时，渗透公式也可以简化如下：

$$\pi(X_s) = B_0 X_s \tag{5-5}$$

表 5-11 列示了某些溶质-水体系的 B_0 值。

反渗透是渗透的一种反向迁移运动，它主要是在压力推动下，借助半透膜的截留作用，迫使溶液中的溶剂与溶质分开。由式(5-4) 和式(5-5) 可见，溶液浓度越高，π 值越大。在反渗透过程中所要施加的压力，只要系统和膜强度允许，就必须远大于溶液的 π 值，一般为 π 值

表 5-11 某些溶质-水体系的 B_0 值

溶质	$B_0\times10^{-3}$ atm①/摩尔分数，25℃	溶质	$B_0\times10^{-3}$ atm①/摩尔分数，25℃	溶质	$B_0\times10^{-3}$ atm①/摩尔分数，25℃
尿素	1.33	$LiNO_3$	2.55	$Ca(NO_3)_2$	3.36
甘油	1.39	KNO_3	3.34	$CaCl_2$	3.63
砂糖	1.40	KCl	3.48	$BaCl_2$	3.48
$CuSO_4$②	1.39	$K_2SO_4$②	3.02	$Mg(NO_3)_2$	3.60
$MgSO_4$②	1.54	$NaNO_3$	2.44	$MgCl_2$	3.65
NH_4Cl	2.45	NaCl	2.52		
LiCl	2.55	$Na_2SO_4$②	3.03		

① 1atm＝0.1013MPa。

② 硫酸盐与其它盐不同，其 B_0 值随浓度的增高而减小。

的几倍到近十倍。

（2）反渗透膜的主要特性参数

反渗透膜的主要特性参数一般包括透水率、脱盐率和抗压实性等，现分述如下：

① 透水率 透水率的定义是每单位时间内通过单位膜面积的水体积流量，用 F_w 表示。透水率也叫水通量，即水透过膜的速率。对于一个特定的膜来说，水通量的大小取决于膜的物理特性（如厚度、化学成分、孔隙度）和系统的条件（如温度、膜两侧的压力差，接触膜的溶液的盐浓度及料液平行通过膜表面的速度）。对于一定的系统而言，由于膜和溶液的性质都相对恒定，所以透水率就变成一个简单的压力函数：

$$F_w=A(\Delta p-\Delta\pi)$$

式中 A——膜的水渗透系数（体积），表示在特定膜中水的渗透能力，$cm^3/(cm^2\cdot s\cdot kPa)$；

Δp——膜两侧的压力差，kPa；

$\Delta\pi$——膜两侧溶液的渗透压差，kPa。

一般，在高压（$p_1>4.12MPa$）下，由于 $\Delta\pi$ 和低压侧压力远远小于高压侧压力，因而可以忽略不计，此时式(5-2) 可以简化而近似地表成；

$$F_w\cong Ap_1 \tag{5-6}$$

下面是 F_w 的几种主要公制和英制单位的换算关系（表 5-12)。

表 5-12 F_w 的几种主要单位换算

$cm^3/(cm^2\cdot h)$	$m^3/(m^2\cdot d)$	gal/fd①
1	0.239	5.88
4.18	1	24.57
0.17	0.0407	1

① 表示每平方英尺（f）每天（d）所透过的加仑（gal）水量。

② 脱盐率 评价膜分离性能最常用的指标是脱盐率（也称截留率、排除率或去除率等)，通常是以 R_0 来表示，它的含义是溶质的截留百分率，一般可用下式表示：

$$R_0=\left(1-\frac{c_3}{c_1}\right)\times100/\% \tag{5-7}$$

式中 c_3——膜低压侧水溶液的溶质浓度，g/cm^3；

c_1——膜高压侧水溶液本体的溶质浓度，g/cm^3。

③ 压密系数 促使膜材质发生物理变化的主要原因是由于操作压力与温度所引起的压密

（实）作用，从而造成透水率的不断下降，其经验公式如下式所示：

$$\lg \frac{F_{wt}}{F_{w1}} = -m\lg t \tag{5-8}$$

式中 F_{w1}——第 1 小时后的透水率；
F_{wt}——第 t 小时后的透水率；
t——操作时间；
m——压密系数（或称压实斜率）。

m 值一般可采用专门装置测定出来，它应该是越小越好。因为小的 m 值意味着膜的寿命长。对普通的反渗透膜而言，m 值以不大于 0.03 为宜。根据有关资料得知，当 $m=0.1$ 时，即一年后，膜的平均透水率只相当于原来的 55%。

（3）反渗透膜的分离机制

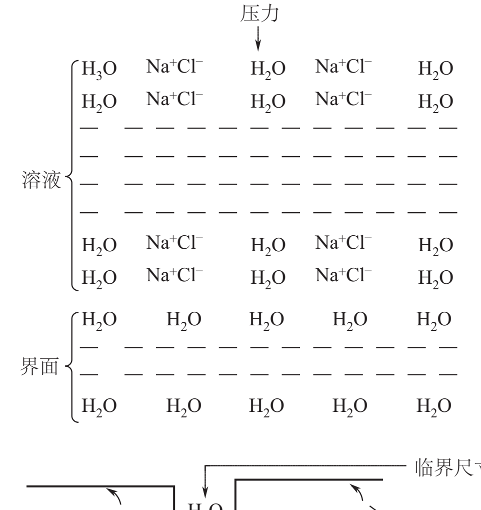
反渗透膜大体可分为非荷电膜和荷电膜两大类，它们的分离机制各不相同，下面分别予以介绍。

① 非荷电膜　非荷电膜是指膜的固定电荷密度小到几乎可以忽略不计的膜，醋酸纤维膜和芳香聚酰胺膜等反渗透膜大部分属于这一类。其分离机制大体可分为：

a. 毛细管流学说

（a）氢键理论　也叫孔穴式与有序式扩散（hole type-alignment type diffusion）理论，是针对醋酸纤维膜提出的模型。此模型认为当水进入醋酸纤维膜的非结晶部分后，由于和羧基的氧原子发生氢键作用而构成结合水。这种结合水的结合强度取决于膜内的孔径，孔径越小结合越牢。由于牢固的结合水把孔占满，不与醋酸纤维膜氢键结合的溶质就不能扩散透过，但与膜能进行氢键结合的离子和分子（如水、酸等）却能穿过结合水层而有序扩散通过膜。

（b）筛网效应学说　此学说认为，反渗透和普通的过滤一样，主要是靠筛网效应把盐分开，也就是说，由于膜内孔径比水分子大而又比水合后的离子小，因而盐才被排除分开。



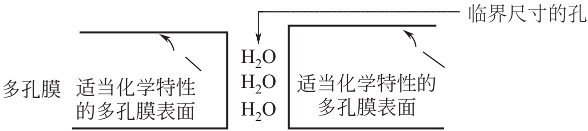


图 5-14　选择吸附-毛细孔流机制示意（一）

（c）选择吸附-毛细孔流机制　如图 5-14、图 5-15 所示，水溶液是与具有微孔的薄膜互相接触的。由于膜的化学性质使它对水溶液中的溶质具有排斥的作用，结果靠近膜表面的浓度梯度急剧下降，从而在溶液-膜的界面上将形成一层被膜吸附的纯水层，反渗透就是在压力存在下使纯水不断通过膜上的毛细孔渗出的。

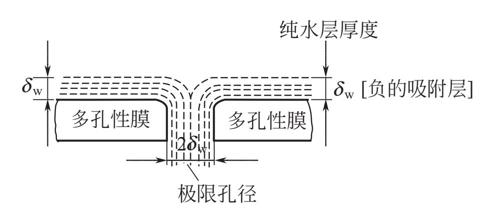


图 5-15　选择吸附-毛细孔流机制示意（二）

b. 溶解-扩散模型　溶解-扩散模型（solution-diffusion model）与上述毛细孔流的机制不同，此模型是把半透膜看作是一种完全致密的中性界面。水

和溶质通过薄膜是分为两个阶段完成的，第一阶段是水和溶质被吸附溶解到膜的材质表面上；第二阶段是水和溶质在膜中扩散传递，最后通过膜。因此，溶解-扩散模型不要求膜的致密层有孔。

c. 孔隙开闭学说　孔隙开闭学说认为，在膜里没有固定的连续孔道。所谓的渗透性只不过是指由于聚合物的链经常振动而在不同时间和空间内渗透性的平均值而已。

此学说认为，聚合物的链在未受压力时，只是作无秩序的布朗运动，一旦受压就产生振动。这是由于通过膜的流动所损失的一部分机械能转化为聚合物链的热运动的缘故，从而变成有秩序的振动。随着压力的增高，吸收能量变大，聚合物链的振动次数就增加。振动次数增加，聚合物链之间的距离就缩小，使得离子难以通过，从而达到与水分离的目的。

②荷电膜　荷电膜一般不像非荷电膜那样为人们所熟知，不过有些资料中也提到具有优良性能的荷电膜。动态膜则几乎一贯被看作是荷电膜。荷电膜的排盐主要是基于库仑斥力，这种斥力与其它的相互作用力比较，其影响要大得多。安田氏建立的一种模型是在孔壁部分存在着因库仑斥力使盐分完全排除而只有水流的层，至于在孔的中心部分溶液仍是原样流动着。从而在理论上导出下式：

$$K_1 = K_0 \exp(-B_1 R_0) \tag{5-9}$$

式中　B_1——常数；

K_0——常量，$cm^2/(s \cdot atm)$；

K_1——水的透过系数，$cm^2/(s \cdot atm)$；

R_0——盐的排除率，%。

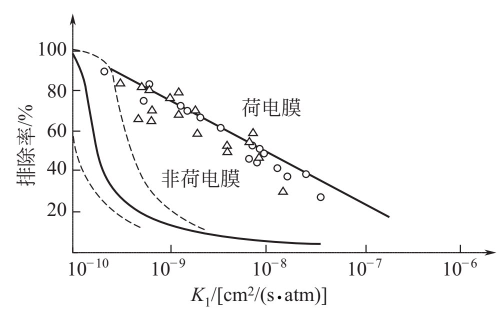


图 5-16　盐排除率与水透过系数的关系

图 5-16 表示了 K_1 与 R_0 的关系。为便于比较，把非荷电膜的情况也表示在图上（见虚线部分）。图中的实线是根据自由体积理论计算的理论曲线，实测值则比较凌乱地落在虚线所示的范围内。由图可见，当排除率取得稍微低一点时，荷电膜与非荷电膜相比，前者将容易做成透水率非常大的膜。

综上所述，对荷电膜的分离机制，比较一致的说法是因为膜带电后会产生唐南（Donnan）效应的缘故。可是对非荷电膜却众说纷纭，尚无定论。此外，膜对溶质的分离机制还要根据所处理的对象是无机盐类还是有机溶质来决定，因为它们的作用是各不相同的。

（4）反渗透膜及其制备

迄今，已比较成熟而且已付诸工业化应用的主要是醋酸纤维膜和芳香聚酰胺膜，以及新开发的反渗透膜。下面对它们进行重点介绍。

① 醋酸纤维膜　醋酸纤维素（cellulose acetate，CA）是一种由纤维素与醋酸酐（约40%）乙酰化而得的适于反渗透用的膜材料。其典型的制膜程序如下：

a. 将含有一定乙酰基值的醋酸纤维按比例加进溶剂和添加剂中，充分混合，配成浇注液。

b. 流延成膜。配制好的注膜液经压滤和脱气泡后，在一定的温度与湿度下，以流延法在平滑的玻璃板表面上，刮制成具有一定形状和厚度的液膜。

c. 蒸发。使制成的液膜在上述操作条件下，静置一定时间，让溶剂蒸发。

d. 冷浸。将附有液膜的玻璃板放入冰水中冷浸至少 1h，使膜凝胶化成型，并从玻璃板上取下。

e. 热处理。将成型后的膜放入 90℃左右的热水中处理一定时间，再置于冷水中存放备用。

一些有代表性的醋酸纤维膜的制备条件和性能如表 5-13 所示。

表 5-13　若干醋酸纤维膜的注膜液组成、制膜条件和膜的透过性能

组成、条件和性能 \ 编号		1	2	3	4	5	6	7	8
注膜液组成（质量）/%	醋酸纤维素①	22.2	17	23.2	25	25(g)	25	25	11
	丙酮	66.7	68	69.4	45	75(cm^3)	—	68	73.5
	高氯酸镁	1.1	1.5	1.64	—	—	—	—	—
	水	10.0	13.5	5.43	—	—	—	—	15.5
	甲酰胺	—	—	—	30	28(cm^3)	—	—	—
	盐酸	—	—	0.33	—	—	—	—	—
	二噁烷	—	—	—	—	—	60	—	—
	吡啶	—	—	—	—	—	25	—	—
	磷酸	—	—	—	—	—	—	10	—
制膜条件	刮膜温度/℃	−5～−10	～10	−5～−10	23	15～25	室温	20～23	室温
	蒸发时间/s	240	30～120	240	20～60	60～90	—	34～40	20～60
	冰水中冷浸时间/h	1～2	1～2	1～2	1～2	1	1～2	24	—
	热处理温度/℃	75～82	71～76	—	60～90	89～90	—	74～76	—
	热处理时间/min	60	10	—	5	30	—	15	—
测试条件和膜性能	膜厚度/μm	80～160	80～160	80～160	80～160	120～140	80～160	—	—
	原液	海水	海水	咸水	咸水	海水	—	35000×10^{-6} NaCl 溶液	—
	生成水浓度/10^{-6}	＜500	＜300	150～300	＜500	＜500	—	—	—
	脱盐率/%	99	99		96～98	98	—	95	—
	透水率/[$m^3/(m^2\cdot d)$]	0.2～0.45	1.06	0.69～1.83	1.22	0.29	—	1.28	—
	操作压力/MPa	10.30	10.30	—	4.12	9.8	—	3.92	—

① 乙酰基含量为 39.8%。

② 芳香聚酰胺膜　第一批可供应用的芳香聚酰胺膜是 1970 年问世的。它的特性是在中等透水率、较好的机械强度和化学稳定性条件下，对溶解的盐类具有较高的选择性。

以下介绍三种典型的芳香聚酰胺膜的结构、制法及主要特性：

聚合物Ⅰ～Ⅲ

Ⅰ聚对(间)氨基苯甲酰肼间(对)苯二甲酰胺

DP-1

Ⅱ聚间苯二甲酰间苯二胺

Ⅲ聚N,N-间亚苯基双(间氨基苯甲酰胺)对苯二甲酰胺

聚合物Ⅰ（聚酰胺-酰肼）是由对苯二酰氯和 p-氨基苯肼在无水二甲基乙酰胺低温（约 10℃）溶液中聚合而得的。聚合物Ⅱ和Ⅲ是在二甲基乙酰胺中反应温度为−20℃下制取的。聚合物Ⅱ由 m-苯基二乙胺与氯化异苯二酰胺缩聚而得。聚合物Ⅲ由对苯二酰氯与 1,3-双苯(3-氨

基苯酰胺）的二胺结合物反应而得。

芳香聚酰胺和聚酰胺-酰肼膜的制备程序与醋酸纤维膜的相类似。以聚合物Ⅰ为例予以说明。首先按下列成分和质量分数制成注膜液：

聚合物Ⅰ（DP-1）　　15.0%（质量）　　　二甲基乙酰胺 80.0%（质量）

硝酸锂　　　4.5%（质量）

然后，以 5μm 孔径的滤器过滤，再经真空脱泡、浇注、流延成膜，在 105℃下蒸发，并去去离子水中浸渍 12h。最后在 40～100℃的恒温水浴中热处理，以提高膜的脱盐率。

聚酰胺膜（聚合物Ⅱ和Ⅲ）的制法与聚酰胺-酰肼（聚合物Ⅰ）的相同，不过聚合物Ⅲ可省去热处理步骤。

芳香聚酰胺膜的性能如表 5-14 所示。

表 5-14　芳香族聚酰胺膜及聚酰胺-酰肼膜的反渗透特性

聚合物	操作条件		脱盐水	
	进料 NaCl 的浓度/10^{-6}	压力/MPa	透水率/[cm^3/(cm^2·h)]	脱盐率/%
Ⅰ	5000	6.67	1.48	98.0
	35000	10.00	1.41	92.8
	60000	10.00	1.24	97.6
	海水①	10.00	1.19	95.7
Ⅱ	5000	6.67	2.04	99.2
	35000	10.00	1.43	99.8
	60000	10.00	1.36	99.8
	海水①	10.00	1.67	99.7
Ⅲ	5000	6.67	0.43	98.4
	35000	10.00	0.48	96.7

① 试样为大西洋海水。

③ 复合膜　复合膜也被称为反渗透膜的第三代膜。从结构上来说，它属于非对称膜的一种，实际上只不过是两层（甚至三层）的薄皮复合体。它的制法是将极薄的皮层刮制在一种预先制好的微细多孔支撑层上（参见图 5-17）。

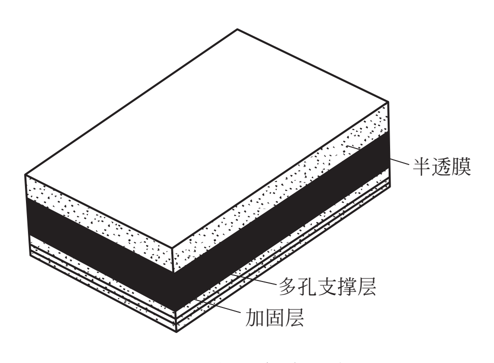


图 5-17　薄层复合膜断面

这种膜的最大优点是抗压密性较高和透水率较大。例如，它的透水率在相同条件下，一般比非对称膜高 50%～100%。

一些主要复合膜的反渗透性能如图 5-18 所示。

目前，工业上常用的反渗透膜组件形式主要有板框式、管式、螺旋卷式及中空纤维式等几种类型（参见本章的 5.5）。

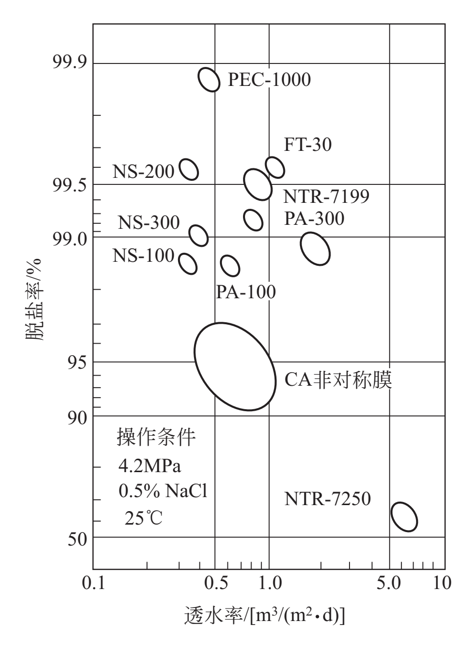


图 5-18　几种复合膜的反渗透性能

国内外一些主要生产厂家生产的各种反渗透组件型号、性能等请见表 5-15 和表 5-16。

表 5-15　主要国产反渗透膜组件和性能概况

生产厂	类型	膜材料	脱盐率/%	生产厂	类型	膜材料	脱盐率/%
国家海洋局杭州水处理技术开发中心	卷式、中空	CTA，APA	95～97	杭州华滤工程公司	卷式、中空	CA，APA	95～98
				甘肃省膜科学技术研究院	卷式	CTA	95
天津纺织工学院	中空	CTP，PS	95	核工业部八所	卷式	CA，APA	99.5
山东招远膜天集团	卷式、中空	PS	99～99.5	顺德市德力海水淡化设备有限公司	卷式	CA，APA	99.5
江苏常能集团	卷式、中空	PS	98.5～99.2				
8271 厂	卷式	CA，APA	95～99.4	沧州市科信水处理设备有限公司	卷式	APA	99.5
湖州水处理设备厂	卷式、中空	CA，PS	95	北京先路水处理技术公司	卷式	APA	99.5

注：APA——芳香聚酰胺；CA——醋酸纤维素；CTA——三醋酸纤维素；PS——聚砜。

表 5-16　国外反渗透组件一览表

厂家、商品名	膜　材　料	NaCl 脱除率/%	模　件　形　式
旭硝子			
MVP	聚乙烯亚胺缩合物		卷式
住友化学工业			
Solcon P	改性聚丙烯腈	80、90、95、98	管式(双管式)
帝人			
PBIL	聚苯并二吡咯甲酮	98	管式(ϕ304.8mm)(ϕ12in)，卷式
东洋纺			
Hollow Sep-HR、-HM、HA	三醋酸纤维	99、90	中空丝[外径/内径：165mm/90μm、50.8mm、101.6mm、203.2mm、304.8mm(2in、4in、8in、12in)]

续表

厂家、商品名	膜 材 料	NaCl 脱除率/%	模 件 形 式
东丽 PEC-1000	交联聚醚复合膜	99.7	卷式(4in、8in)(101.6mm、203.2mm)
SU-700、SU-300	交联聚酰胺类复合膜	99	卷式(4in、8in)(101.6mm、203.2mm)
日东电工			
NTR-1500	醋酸纤维	97、95、90、70、50、30、10	管式(ϕ15mm)
MTR-7100、MTR-7200	聚酰亚胺	99、97、50	卷式(4in)(101.6mm)
Celanese	聚苯并咪唑		卷式,中空丝
DDS			
HR-98、HR-95	复合膜		平膜(直径 10cm、20cm),板框式
Desalination System	醋酸纤维	95、98	卷式(2in、4in、8in)(50.8mm,101.6mm,203.2mm)
B-400、B-800	合成高分子复合膜	98.5	卷式(4in、8in)(101.6mm,203.2mm)
Dow Chemical			
Dowex 4K	醋酸纤维	98.7	中空丝(外径/内径:96μm/40μm),(165.1mm,203.2mm)(6.5in、8in),卷式(4in、6in、12in)(101.6mm,152.4mm,304.8mm)
Dowex 20K	醋酸纤维	90	中空丝(8in)(203.2mm)
du Pont			
B-9、B-10	芳香聚酰胺	90、99	中空丝(4in、8in、10in)(101.6mm,203.2mm,254mm)
B-15	芳香聚酰胺	96	卷式(4in、8in)(101.6mm、203.2mm)
C-1	醋酸纤维	96～98	卷式(4in、8in)(101.6mm、203.2mm)
Envirogenics			
CTA	三醋酸纤维	95、97	卷式(101.6mm,203.2mm)(4in、8in),管式
Film Tech			
FT-30、FT-40、FT-50	复合膜	98	卷式(2in、4in、8in)(50.8mm,101.6mm,203.2mm)
SW-30、SW-30HR	复合膜	99、99.5	卷式(2in、4in、8in)(61mm,101.6mm,203.2mm)
BW	复合膜	98	卷式(2in、4in、8in、11in)(50.8mm、101.6mm、203.2mm、279.4mm)
NF-40、NF-40HF	复合膜	45、98	卷式(8in)(203.2mm)
Fluid System			
ROGA-SD、ROGA-LP、ROGA-HR、ROGA-MP	醋酸纤维	95.5、97、98、98.5	卷式
4600、8600、4101	醋酸纤维	98.5、96	卷式
GE	磺化聚苯氧		
Hydranatutics			
Water Systems	醋酸纤维	95、98	卷式(4in、8.5in)(101.6mm,215.9mm)
CPA,SPV	复合膜	99	卷式(6in)(152.4mm)
Kalle Film			
UO-98、UO-97、UO-95	醋酸纤维	98、97、95	平膜,管式(ϕ24mm)
North Star Research			
NS-100	聚乙烯亚胺-二异氰酸甲苯		管式,卷式
NS-101	聚乙烯亚胺-酰氯		
NS-200、NS-300	聚磺化糠醇	99	卷式(101.6mm、203.2mm)(4in、8in),中空丝
Osmonics			
SEPA-CA	醋酸纤维		卷式(2in、4in)(50.8mm、101.6mm)

续表

厂家、商品名	膜　材　料	NaCl 脱除率/%	模　件　形　式
PR、SR、HR	醋酸纤维	90、95、97.5	卷式（2in、4in、8in）（50.8mm、101.6mm、203.2mm）
Polymetrics			
L、H	聚酰胺	95、99	卷式，中空丝
N、J、H	醋酸纤维	95	卷式
TFC	复合膜	95	卷式
Rhonc-Poulanc	磺化聚砜	95～97	平膜（板框式）
UOP	醋酸纤维		卷式（4in、6in、8in、12in）（101.6mm，152.4mm，203.2mm，304.8mm）
PA-100、PA-300	聚醚酰胺复合膜	95、98	卷式（6in、8in、12in）（152.4mm，203.2mm，304.8mm）
RC-100	聚醚脲		卷式（6in、8in、12in）（152.4mm，203.2mm，304.8mm）
OSMOTIK-320、OSMOTIK-420、OSMOTIK-520、OSMOTIK-620	醋酸纤维	62～80、88～94	管式（ϕ8.9cm）
LP-300	合成复合膜	95～97、97～98.4	卷式（4in）（101.6mm）

（5）反渗透膜组件及其应用

下面介绍反渗透法应用两例。

① 海水和苦咸水的淡化　随着工业的发展，世界上许多干旱而又高度工业化的地区，对淡水的需求已成为一个尖锐的问题。因此，海水和苦咸水的淡化工作显得尤为重要。反渗透法和其它生产方法相比较，优点较多，特别是近十数年来，随着反渗透膜性能的迅速改进和提高，现在已发展成为高效能的海水和苦咸水淡化的新工艺。

目前，世界上最大的反渗透苦咸水淡化厂设在美国亚利桑那州的尤马（Yuma），其生产规模为 380000m^3/d；最大的反渗透海水淡化厂设在沙特阿拉伯，其生产规模为 128000m^3/d。

现在，海水淡化用反渗透膜的制作技术已相当完善，膜组件脱盐率已高达 99.6%～99.9%。海水反渗透给水预处理采用非连续加氯杀菌工艺，定期用产水反冲洗等工艺，使设备利用率提高到 95%以上。此外，利用能量回收，提高运行压力，提高水的回收率，使能耗明显降低，每吨产水能耗降到 6kW·h 以下，甚至有 3.7kW·h 的报道。目前，产水总成本大约是 1.3 美元/m^3。预计海水反渗透将是 21 世纪海水淡化的主要方法。

一般用于盐水淡化的反渗透膜组件的形式主要有两种，即螺旋卷式和中空纤维式，二者均已大批量商品化。

② 由电镀废水中回收重金属　反渗透膜对高价的重金属离子具有良好的去除效果，特别是重金属的价数越高越容易分离。

反渗透膜对阳离子差不多是遵循感胶离子的顺序拦截的，即：

$$Al^{3+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > NH_4^{+} > K^{+}$$

对阴离子的拦截顺序为：

$$SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^{-} > PO_4^{3-} > F^{-} = CN^{-} > NO_3^{-} > B_4O_7^{2-}$$

在电镀行业中，一般都排放含有大量有害重金属离子的废水。由于反渗透对高价的重金属离子显示出良好的去除效果，它不仅可以回收废液中几乎全部的重金属，而且还可以将回收水再利用。因而，采用反渗透法处理电镀废水是比较经济的，也是有应用前途的。国外正在进行

大量研究。美国设有每天能处理 2300t 电镀废水的反渗透装置。在采用反渗透法处理电镀工业废水中具有代表性的物质（参见表 5-17）时发现，对锌、镍、镉、铜和铬等重金属盐均显示了良好的去除效果，而对氯化物，效率只为 90％～93％，对硫酸盐的去除效果则较高。

表 5-17　电镀废水中具有代表性物质的分离效果

重金属盐	原液	透过液		
	浓度×10^{-6}		去除率％	透过速度①$m^3/(m^2 \cdot d)$
$ZnSO_4$	553	48	91.3	0.84
$Po(CH_3COO)_2$	504	32	93.7	0.83
$CuSO_4$	500	8	98.4	0.78
$NiCl_2$	500	14	97.2	0.78
CrO_3	512	22	95.7	0.88
$SnCl_2$	500	49	90.2	0.85
$AgNO_3$	500	135	73.0	0.92
$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$	525	19	94.4	0.82
$Ni(SO_4)_2(NH_4)_2$	515	22	95.7	0.85
$Cr(SO_4)_2$	500	9	98.2	0.90
$HAuCl_4$	500	109	78.2	0.78

① 在62 标准大气压(6.28MPa)下。

5.2.1.5　气体分离[4,15～17]

人类对气体膜分离技术的研究，早在 100 多年以前就开始了，然而，真正大规模工业化应用还只是 20 世纪 80 年代以后的事。特别是近年来，性能优异的新膜材料不断涌现，产值与效益迅猛增高。迄今，膜法气体分离技术作为膜科学的重要分支之一，已变成日趋成熟的化工分离单元。

(1) 气体分离膜及其主要特性参数

选择性气体渗透膜一般是由各类材料构成，其制备方法也各不相同。表 5-18 为其大体类别划分。由表可见，通常的气体分离膜可分为多孔质和非多孔质两种，它们各由无机物和有机高分子组成。

表 5-18　选择性气体分离膜材料

类别	无机物	有机高分子
多孔质	多孔质玻璃，烧结体(陶瓷、金属)	微孔聚乙烯，多孔醋酸纤维
非多孔质(均质)	离子导电性固体(ZrO_2，β-氧化铝)，钯合金	均质醋酸纤维，合成高分子(聚硅氧烷橡胶、聚碳酸酯等)

多孔质烧结体是将氧化铝、氮化硅、碳、银、钨及多种有机高分子等的微细粉末在高温下烧结而成，孔径大小超过 1μm。

非多孔质无机材料是一种具有只能透过特定的离子或原子特性的物质。例如：氧化锆（只透过氧离子），β-氧化铝（只透过钠离子），钯合金（只透过氢），玻璃电极（只透过氢阳离子）等。

金属和玻璃在高温下是很好的分离材质。它们在 400～600℃时的渗透性能可与常规条件下的许多聚合物相媲美。

气体通过非多孔高分子膜的渗透，在很大程度上取决于高分子是“橡胶态”抑或是“玻璃态”。橡胶态聚合物具有较高的链迁移性和透过物溶解的快速响应性。可以看到，气体与橡胶

之间形成溶解平衡的过程，在时间上要比扩散过程快得多。

膜材料的性能对气体渗透的影响是十分明显的，例如：氧在硅橡胶中的渗透性［610Barrer，1Barrer＝10^{-10}cm^3（STP）·cm/(cm^2·s·cmHg)］要比在玻璃态的聚丙烯腈中（0.0002Barrer）大几百万倍。

气体分离用聚合物膜材料的选定，通常是在其选择性与渗透性之间采取“折中”（即两性兼顾）的方法。

20世纪80年代以来，许多学者对大量高分子聚合物的气体分离性能进行了考察筛选。表5-19为某些主要有效膜材料的特性数据概况。

表 5-19　某些高分子膜的气体渗透系数 P 与分离系数 α

高分子膜＼特性参数	$P\times10^{10}$, $\frac{cm^3(STP)^{①}\cdot cm}{(cm^2\cdot s\cdot cmHg)}$					α			
	H_2	He	CO_2	O_2	N_2	H_2/N_2	He/N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2
二甲基聚硅氧烷	390	216	1120	352	181	2.15	1.19	6.19	1.94
聚苯醚(PPO)	112.8	78.1	75.7	15.8	3.81	29.6	20.5	19.9	4.15
天然橡胶	49.2		154	23.4	9.5	5.18		16.2	2.46
聚丁二烯	42.1		138	19.0	6.45	6.52		21.4	2.95
乙基纤维素	26.0	53.4	113	14.7	4.43	5.87	12.05	25.5	3.32
聚乙烯(低密度)	13.5	4.93	12.6	2.89	0.97	13.92	5.08	12.99	2.98
聚砜	13.0	5.0	6.9	1.1	0.18	72.22	27.78	38.33	6.11
聚碳酸酯	12.0	19	8.0	1.4	0.3	40.0	63.33	26.67	4.67
醋酸纤维	3.80	13.6	15.9	0.43	0.14	27.14	97.14	113.57	3.07
聚氯乙烯	8.00	2.20	0.149	0.044	0.0115	695.62	191.3	12.96	3.83
聚乙烯(高密度)		1.14	3.62	0.41	0.143		7.97	25.31	2.87
聚丙烯腈		0.44	0.012	0.0081	0.0009		488.9	13.33	2.0
聚乙烯醇	0.0009	0.0033	0.00048	0.00052	0.00045	20.0	7.3	1.07	1.16

① 在室温下测定。STP为标准状态。1cmHg＝1333.322Pa。

上述非多孔质（或称均质）膜和多孔质膜各有利弊。前者的高分离系数有用，但低渗透系数妨碍了它的发展；后者虽然具有很高的渗透性，但其低选择性却限制了它的应用。

为使高分子膜达到实用化的目的，最理想的气体分离膜是采用一定的成膜工艺制成一种使分离系数较高而渗透系数适中的极薄（0.1～1μm）均质膜与同一（或相异）膜材质的多孔膜相结合的所谓非对称膜。

气体分离膜的制法可参阅本章5.4中成膜工艺的有关部分。

衡量各种选择性气体分离膜的特性参数主要有如下两项：

① 渗透系数 P　表示气体通过膜的难易程度，是体现膜性能的重要指标，其计算公式如下：

$$P=\frac{q\delta}{S_m t\Delta p} \tag{5-10}$$

它最常用的单位是：cm^3（STP）·cm/(cm^2·s·cmHg)。其中STP表示标准状态（即0℃，1atm）。P 的值一般是在 10^{-8}～10^{-14}数量级。

对一些非对称膜而言，由于无法准确估算它的致密层厚度，所以不可能用式(5-10)求取 P。在这种情况下，通常不考虑它的厚度而多采用如式（5-11）所示的气体渗透通量（permeation rate）Ji 的形式。

$$Ji=\frac{q}{S_m t\Delta p} \tag{5-11}$$

其单位为：cm^3（STP）/（cm^2 · s · cmHg）。

② 分离系数 α　各种膜对混合气体的分离效能，一般可用分离系数 α 来表示，它标志着膜的分离选择性能，通常可写成下式：

$$\alpha_{a/b}=\frac{\left(\dfrac{\text{a 组分的浓度}}{\text{b 组分的浓度}}\right)_{\text{透过气}}}{\left(\dfrac{\text{a 组分的浓度}}{\text{b 组分的浓度}}\right)_{\text{原料气}}}=\frac{p_a}{p_b}=\frac{\left(1-\dfrac{p'_a}{p_a}\right)}{\left(1-\dfrac{p'_b}{p_b}\right)} \tag{5-12}$$

式中　p'_a，p'_b——a，b 组分在透过气中的分压；

p_a，p_b——a，b 组分在原料气中的分压。

一般来说，当原料气（高压侧）的压力远远高于透过气（低压侧）的压力时，两组分的渗透系数比将等于分离系数。所以，只要知道各组分气体的 P 值，就可以把 α 预估出来。

一些高分子膜对若干常见气体的 P、α 值如表 5-19 所示。

（2）气体分离膜的分离机制

以膜法分离气体的基本原理，主要是根据混合原料气中各组分在压力作用下，通过半透膜的相对传递速率不同而得以分离。由于各种膜材料的结构和化学特性不同，所以尽管建立了不少模型，但若想对气体渗透各类膜的复杂传输过程用一种统一的解释是不可能的。下面分别就两种典型的气体膜分离机制加以介绍：

① 多孔膜　混合气体通过微多孔膜进行气体扩散分离的机制，主要是以 Knudsen 的理论为基础。此理论认为在混合气体中的每个分子的能量是等分的，其动能见式（5-13）：

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2=\frac{1}{2}m_2v_2^2 \tag{5-13}$$

式中　m_1，m_2——分子的质量；

v_1，v_2——分子的平均速度。

分子量不同，其平均速度也不一样。当多孔质的微孔孔径远远小于气体的平均自由程时，分子在孔的入口和孔道内，不经过碰撞而通过孔的分子数与分子的平均速度成正比。此时，通过微孔的流量 F_0 可表示成式(5-14)

$$F_0=\frac{4}{3}\cdot\frac{r}{l}vm \tag{5-14}$$

式中　r——微孔的半径，μm；

l——微孔的长度，μm。

通常，气体的流动可大体分为黏性流（也称 Poiseuille flow）和处于极小微孔内或接近真空状态的分子流（也称 Knudsen flow）以及介于二者之间的流动。

为了区别上述流动，可采用 knudsen 数（Kn）表示如下：

$Kn=\lambda/(2r)\gg1$ 时为分子流域（有分离性）；

$Kn\ll1$ 时为黏性流域（无分离性）。

其中 λ 代表气体的平均自由程。

一般，当多孔质的孔径大于 1nm 时，分子流与黏性流同时存在。根据 r/λ 值的不同，两种流动所占比例不一样，当 $r/\lambda<1$ 时，分子流占优势；当 $r/\lambda>5$ 时，则主要是黏性流（90％

以上）。

由于在大气压力下的气体平均自由程是在100～200nm 范围内，为了使分子流占优势，取得良好的分离效果，膜的孔径必须在 50nm 以下。

图 5-19 为 r/λ 与微孔透过量的关系。

在分子流域内的理想分离系数可表示成：

$$\alpha^{*}=\frac{F_{1}/m_{1}}{F_{2}/m_{2}}=\frac{v_{1}}{v_{2}}=\sqrt{\frac{m_{2}}{m_{1}}} \tag{5-15}$$

但在实际膜分离操作中，因考虑处理量或最佳操作条件，经常提高操作压力，从而使分离过程往往受黏性流的影响而多半是在中间流域内进行。假设实际分离系数为 α，分离效率 z 可定义如下：

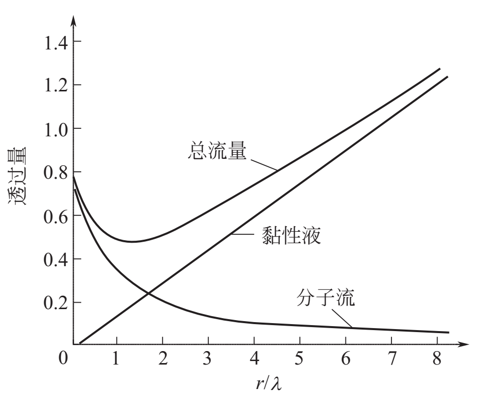


图 5-19　r/λ 与微孔透过量的关系

$$z=\frac{\alpha-1}{\alpha^{*}-1} \tag{5-16}$$

当分离是在理想状态下进行时，$\alpha=\alpha^{*}$，即 $z=1$。然而，在实际操作时 $z<1$，这主要是受 back-pressure 等效应影响的结果。

② 非多孔膜（均质膜）　非多孔膜不论是无机材料还是高分子有机材料都具有渗透性，而且很多是耐热、耐压及抗化学侵蚀的。

非多孔膜的渗透机制如图 5-20 所示，首先是膜与气体接触（a)，接着是气体向膜的表面溶解（溶解过程）（b)。其次是因气体溶解产生的浓度梯度使气体在膜中向前扩散（扩散过程)，随后气体就到达膜的另一面，此时过程一直处于非稳定状态（c)，一直到膜中气体的浓度梯度沿膜厚方向变成直线时才达到稳定状态（d)。从这个阶段开始，气体由另一膜面脱附出去的速度也就变为恒定。图 5-21 为膜的界面状态。如果以测压表跟踪，由透过气体带来的低压侧的压力变化，将可得到如图 5-22 所示的气体渗透曲线。

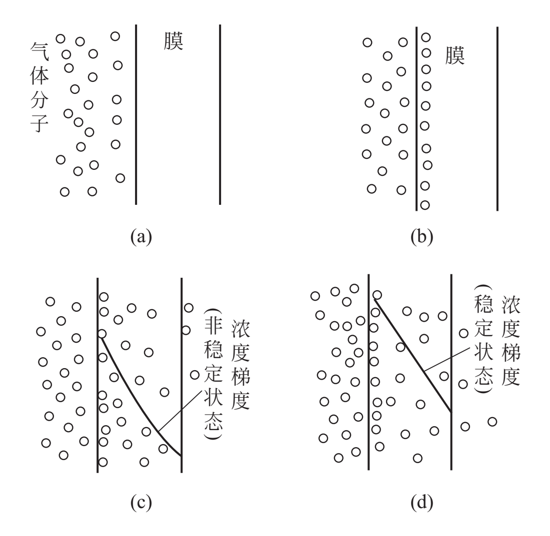


图 5-20　气体对非多孔膜的渗透机制

图 5-20 中的（d）即相当于图 5-22 中的 B 点。

为了定量地描述渗透现象，设想有一张均一的厚度为 δ、面积为 S_{m} 的膜置于分压不同的

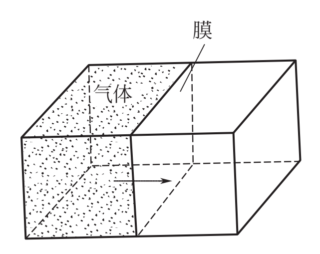


图 5-21　非多孔膜界面状态

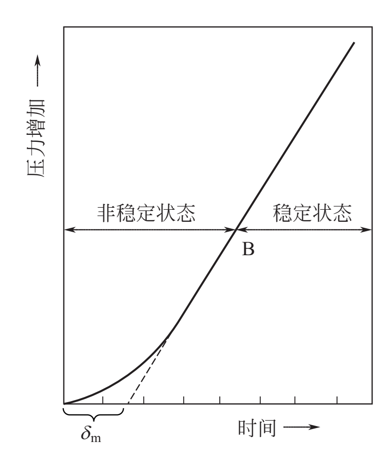


图 5-22　非多孔膜的气体渗透曲线

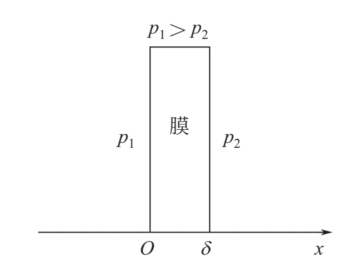


图 5-23　膜的坐标

两气体之间，假设它是在一定时间后达到了单位时间的渗透量已恒定的稳定状态，如图 5-23 所示。这种稳态流动的公式，通常由下列 Fick′s 第二定律的扩散式导出。

$$\frac{\partial c_g}{\partial t}=D_g=\frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \tag{5-17}$$

其边界条件为：

① 对稳态流动：$\partial c_g/\partial t=0$；

③ $x=0$ 时，$c_g=c_{g_1}$；

③ $x=\delta$ 时，$c_g=c_{g_2}$。

将式(5-17) 积分并代入边界条件后：

$$c_{g_x}=c_{g1}-(c_{g_1}-c_{g_2})x/\delta \tag{5-18}$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial x}=-\frac{c_{g_1}-c_{g_2}}{\delta} \tag{5-19}$$

式中　c_g——膜内的气体浓度；

x——由高浓度侧膜表面起始的距离。

式(5-18)、式(5-19) 表明在稳定状态下，气体通过膜的浓度呈直线变化。在 t 时间内，通过面积为 S_m，厚度为 δ 的膜所移动的气体量 q 可由积分 Fick′s 第一定律式(5-20) 求得。

$$F_g=-D_g\frac{\partial c_g}{\partial x} \tag{5-20}$$

式中　F_g——透气通量，即单位时间单位面积膜的气体迁移速度；

D_g——气体在膜中的扩散系数，cm^2/s。

$$q = D_{g} S_{m} \int_{0}^{t} \left(- \frac{\mathrm{d}c_{g}}{\mathrm{d}x} \right)_{x=\delta} \mathrm{d}t \tag{5-21}$$

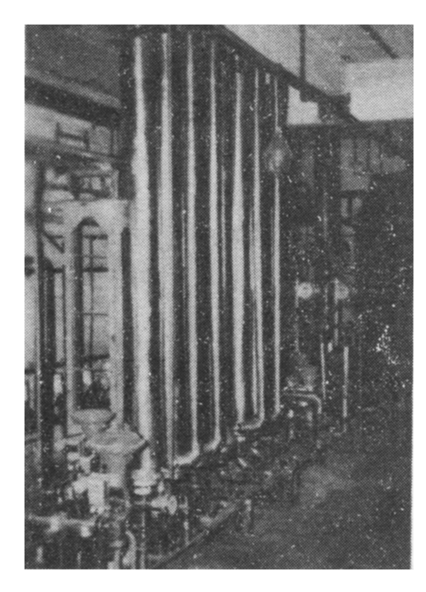


图 5-24　中科院大连化物所研制生产的中空纤维膜氮氢分离装置



1. 富氧浓度：28.5%～35%
2. 富氧流量：6～8L/min
3. 氧气输出压力：>50kPa
4. 噪音：<(50±2)dB
5. 配电指标：220V，50Hz，220W
6. 体积：400mm×500mm×600mm
7. 毛重：40kg

图 5-25　中科院大连化物所研制生产的 ROX-Ⅰ型富氧机

将式(5-19) 代入式(5-21) 并经整理后得到气体的透过量；

$$q = \frac{D_{g}(c_{g_1} - c_{g_2}) S_{m} t}{\delta} \tag{5-22}$$

根据 Henry 定律可以认为膜表面上的气体浓度 c_{g_1}、c_{g_2} 同与膜相接触的气体分压 p_1、p_2 呈平衡状态；

$$c_{g_i} = S p_{i} \quad (i=1,2) \tag{5-23}$$

式中　S——溶解度系数。

由此，式(5-22) 将变为：

$$q = \frac{D_{g} S (p_1 - p_2) S_{m} t}{\delta} \tag{5-24}$$

令 S_m、$(p_1 - p_2)$、δ、t 以 CGS 单位表示而均取 1，q 以 P 表示时，式(5-24) 可写成：

$$P = D_{g} S \tag{5-25}$$

从而式(5-24) 可进一步写成：

$$q = \frac{P (p_1 - p_2) S_{m} t}{\delta} \tag{5-26}$$

式(5-26) 系用于计算气体通过非多孔膜渗透性能的基本式。

式(5-25) 是表明渗透系数等于扩散系数与溶解度系数乘积的重要公式。可以认为，通过

非多孔膜的气体迁移是根据溶解-扩散的机制进行的。

（3）气体分离膜组件及其应用

随着气体膜分离技术的不断提高，它在科研生产的各个领域中的应用日益广泛并取得了明显的经济效益。

气体分离膜组件一般也可分为板框式、管式、卷式及中空纤维式等多种（参见本章中的5.5），不过，工业上常用的主要是后二者。

近年来，随着国外膜技术的发展，中国的气体分离膜技术也取得了长足的进展。中国科学院大连化学物理研究所于1985年在国内首次研制成功中空纤维膜氮氢分离器（参见图5-24），经与上海吴泾化工厂引进的美国Prism装置的对比试验，结果表明，在完全相同的条件下，通过1800h的运转，它们的主要性能指标极为接近。这项研究成果填补了国内空白，从而荣获中国科学院科技进步特等奖，现已投入了批量生产，产品规格有：ϕ50，ϕ100，ϕ200×3000mm。每套成本仅为进口装置的1/3，这不仅节省了大量外汇，而且为气体膜分离设备的国产化创造了条件。

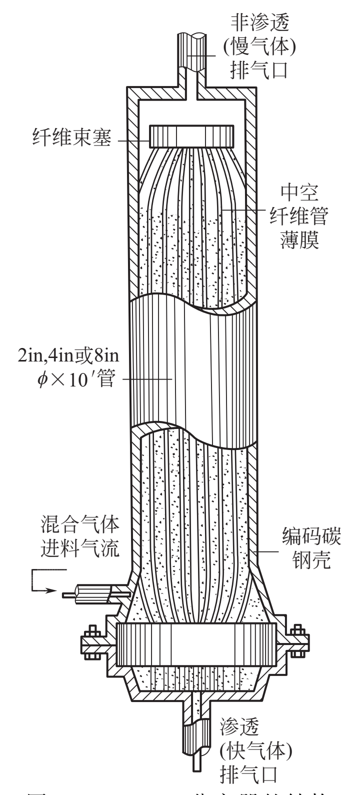


图5-26　Prism分离器的结构

此外，中国科学院大连化物所还研制成功“LTV-PS富氧膜卷式组件及装置”，1988年获中国科学院科技进步一等奖，后来又开发出医疗保健用小型富氧机并将成果进行了推广生产（参见图5-25）。

国内从事气体膜分离技术研究和开发的单位尚有中国科学院长春应化所等并取得了一系列优异成果，有的已达到和超过了国外同类产品水平。

下面结合气体膜分离器的应用实例，分别对它的结构与流程进行简介。

① 由合成氨弛放气中回收氢气　由Monsanto公司生产的中空纤维复合膜（其构造是在聚砜中空纤维多孔质支撑体的外表面以硅橡胶包覆而得）制成的Prism分离器（参见图5-26），早在1979年9月就用于从合成氨弛放气中回收氢气，现已扩大推广了几十套装置，大部分都是日产超千吨的合成氨厂，其代表性的工业流程如图5-27所示。为了消除进料气中杂质对膜的影响，进料气首先要经过水洗塔等前处理装置，将氨等进行回收，然后以13.5～14MPa的压力把进料气送入分离系统。在第一段和第二段的Prism分离器中，氢是在不同的压力下被回收的，然后分别导入合成压缩机的中压段和低压段循环。

如表5-20所示，进料气中的氢浓度大约是60%，回收氢的平均浓度接近90%；氢的回收率通常都在95%以上，有的已达98.5%。据报道日产1000t的合成氨厂由于采用了这种膜分离装置，每天将可增产50t氨。

② 回收有机蒸气　在许多有机合成、石油化工、涂料、溶剂喷涂和半导体等工业中，每天有大量有机蒸气向大气散发。不论从环保角度或回收资源的价值来说，设法回收这些蒸气都是完全必要的。采用膜分离法比其它方法（如活性炭吸附法）都经济可行。

据报道，日本钢管公司和日东电工（株）共同开发成功一种膜分离装置，可以回收有机蒸气。根据中间试验结果表明，这种膜分离体系（板框式）较常用吸附法的成本可下降20%。

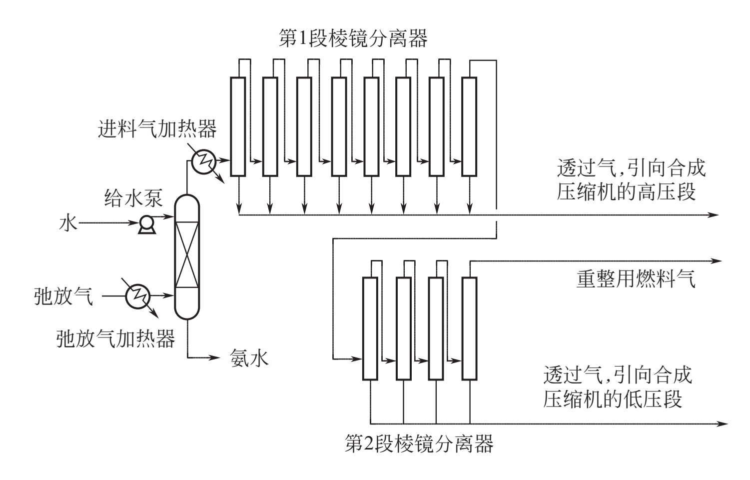


图 5-27　由合成氨弛放气回收氢的流程

表 5-20　合成氨弛放气分离前后的物料平衡

组　　分	进水洗塔的原料气	进分离器的原料气	产品氢气（高压）	产品氢气（低压）	燃烧气	由氨水洗塔来的产品
氢(摩尔分数)/%	60	61	92	86	7	
氮(摩尔分数)/%	22	23	4	7	54	
甲烷(摩尔分数)/%	10	10	2	4	25	
氩(摩尔分数)/%	6	2	3	3	14	
氨(摩尔分数)/%	2	(200×10^{-6})	(330×10^{-6})	(270×10^{-6})		99
水分(摩尔分数)/%		0.03	0.05	0.04		1
压力/MPa	13.5	13.5	7	2.8	13.2	1.7
温度/℃	4	35	35	35	35	46
流量/(m^3/h)	10200	9950	2470	4150	3330	250

膜分离器的分离介质是一种板式复合膜，其断面构造如图 5-28 所示。可分离的有机蒸气主要是烷烃、酮、酯、醇、芳烃、石脑油及汽油等。根据被分气体的种类不同，其渗透速率大体为 $1.8\sim7.3\times10^{-3}cm^3$ (STP)/($cm^2\cdot s\cdot cmHg$)，比空气高数十倍，装置的运转过程系全自动无人管理操作，图 5-29 为膜法回收汽油的标准流程。

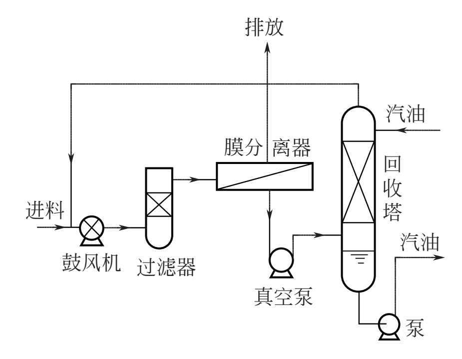
超薄膜层(0.05～3μm)(均质构造)　空洞　聚酰亚胺膜(100μm)(细孔构造)　支撑无纺布(110μm)

图 5-28　复合膜的断面构造

③ 制取富氧空气　随着冶金、化肥及国防等工业的发展，从节能角度出发，富氧空气的需求量与日俱增。富氧燃烧之所以节能和有较大经济效益，主要是由于随着空气中氮含量的降低，使得燃烧温度不断提高；另一方面是由于排气量的减少，热损失变小，增高了有效热量和排气温度，从而节约了燃料。

工业上常用的富氧空气浓度一般＜35%，富氧化途径主要有深冷法、吸附法和膜法，从发展观点来看，后者被日益关注。

美国的 GE 公司首先开发出了 P-11 型有机膜（硅氧烷为 57%，碳酸酯为 43%的共聚体，$\alpha=2.3$），它是先将 P-11 超薄化成平板膜，然后令其附着在 Millipore VSWP 等一些孔径为 $0.025\sim0.2\mu m$ 的微孔膜上制成的。



原料气组成（体积）/%

C_3	1.2	C_7	0.4
C_4	10.8	空气	60.0
C_5	17.3	合计	100.0
C_6	10.3		

入口气体条件		出口气体条件
流量	$400m^3/h$	烃类浓度<5.0%（体积）
压力	大气压	烃类去除率>90%
温度	35℃	电力消耗约 50kW·h
		汽油回收量约 570L/h

图 5-29　膜法汽油蒸气回收的标准流程

日本的松下电气产业-大阪瓦斯公司开发出一种采用聚硅氧烷改性膜的富氧装置，其设备投资为 2000 万日元，富氧浓度为 28%，富氧空气量为 $450m^3/h$，燃烧能力为 25.1×10^5kJ/h，使用电力为 30kW。应用此系统可增加氧浓度（23%～31%），提高了炉的燃烧效果。与使用普通空气燃料相比，可节约燃料 30%～50%。同时可减少铁损失 3%。图 5-30 为工业富氧燃烧系统的流程示意图。

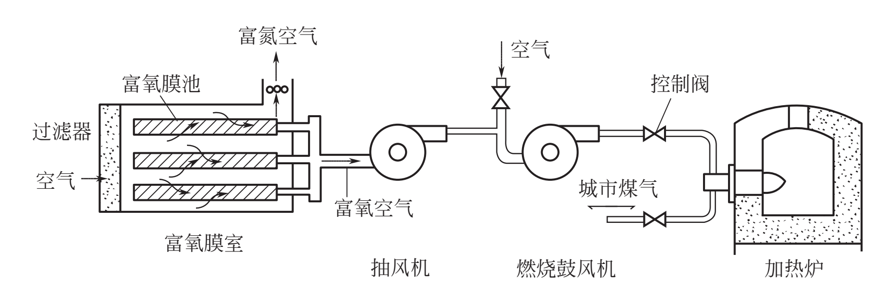


图 5-30　工业富氧燃烧的流程

气体膜分离技术的应用还有从天然气中回收和浓缩氦气、钯膜制取超纯氢、医用富氧器、空气富氮器及膜式超级干燥器等。

5.2.1.6　膜萃取[18～21]

(1) 引言

膜过程与常规分离过程的交叉组合，是膜过程发展的一个新的动向。膜萃取过程就是其中的一个。

1984 年 A. Kiani 等人和 B. M. Kim 相继提出了膜萃取的方法。A. Kiani 等人利用这一方法在槽式膜萃取器内对二甲苯-HAc-H_2O 和 MIBK-HAc-H_2O 体系进行了实验研究，求取了基于

有机相的总传质系数，讨论了膜萃取的特点。

从 1986 年起戴猷元等选用了有工业背景的体系对膜萃取过程进行了大量研究，探索并取得了相关的系列传质系数公式，提出并研究了利用膜萃取实现同级萃取反萃过程的优势。

（2）膜萃取过程的特点

膜萃取又称固定膜界面萃取，它是膜过程和液-液萃取过程相结合的新的分离技术。与通常的液-液萃取过程不同，膜萃取的传质过程是在分隔料液相和溶剂相的微孔膜表面进行的。例如，由于微孔膜本身的亲油性，萃取剂浸满疏水膜的微孔，渗至微孔膜的另一侧。这样，萃取剂和料液在膜表面接触，发生传质。从膜萃取的传质过程可以看出，该过程不存在通常萃取过程中的液滴的分散和聚合现象。

作为一种新的分离技术，膜萃取过程有其特殊的优势，这主要表现在以下几点。

①通常的萃取过程往往是一相在另一相内分散为液滴，实现分散相和连续相间的传质，然后，分散相液滴重新聚结分相。细小液滴的形成创造了较大的传质比表面积，有利于传质的进行。但是，过细的液滴又容易造成夹带，使溶剂流失或影响分离效果。膜萃取由于没有相的分散和聚结过程，可以减少萃取剂在料液相中的夹带损失。

② 连续逆流萃取是一般萃取过程中常采用的流程。为了完成液-液直接接触中的两相逆流流动，在选择萃取剂时，除了考虑其对分离物质的溶解度和选择性外，还必须注意它的其它物性（如密度、黏度、界面张力等）。在膜萃取中，料液相和溶剂相各自在膜两侧流动，并不形成直接接触的液-液两相流动。因此，在选择萃取剂时可以对其物性要求大大放宽，使一些高浓度的高效萃取剂可以付诸使用。

③ 一般柱式萃取设备中，由于连续相与分散相液滴群的逆流流动，柱内轴向混合的影响是十分严重的。据报道，一些柱式设备中 60%～70%的柱高是为了克服轴向混合影响的。同时，萃取设备的生产能力也将受到液泛总流速等条件的限制。在膜萃取过程中，两相分别在膜两侧作单相流动，使过程免受“返混”的影响和“液泛”条件的限制。

④ 膜萃取过程可以较好地发挥化工单元操作中的某些优势，提高过程的传质效率，如实现同级萃取反萃过程，采用萃合物载体促进迁移等。

⑤ 料液相与溶剂相在膜两侧同时存在可以避免与其相似的支撑液膜操作中膜内溶剂的流失问题。

上述这些特点使膜萃取在一些特殊的分离过程中显示出它的优越性。

（3）膜（萃取）器和过程设计

膜器是安装膜面的最小单元，它是膜装置的核心部件。根据膜构型，膜器可以分为平板构型和管式构型。膜萃取过程研究中，除少量采用板框式膜器件外，大多采用管式构型的膜器件，而在管式构型膜器件中又以中空纤维膜器件居多。萃取时，一相在中空纤维管内流动，另一相在中空纤维管外流动，与普通的膜器相比，具有萃取表面积大、边界阻力小的优点。Cussler 在研究中发现自制膜器比商业膜器的总传质系数高。他认为这主要是因为商业膜器不可避免地存在着各纤维的不均一性，导致液体流动的不均一，从而引起总传质系数的下降。而自制膜器则可以克服这一缺点，将中空纤维进行纺织预处理则可以进一步提高传质效果。为了得到更高传质系数的膜器，Wickramasinghe 等人对膜器进行了改进，提出了如图 5-31 所示 3 种膜器。图 5-31(a) 是螺旋式膜器，中空纤维螺旋缠绕在一中心管上，一相在中空纤维管内流动，另一相在中心管内流动，膜的表面积有了很大的提高，图 5-31(b) 所示膜器与图 5-31(a) 相比，中心管道上装了 4 个塞子，中心管道与膜壁之间的通路上装有 3 个 O 形密封圈，强制

料液改变流向，使料液与膜的接触面积有了更大的提高。图 5-31(c) 所示膜器与前面膜器不同，中空纤维以膜片的形式固定在一长方形箱体的对角面上，一相在箱体中流动，另一相在中空纤维内流动，膜表面积也很大。从以上 3 种膜器中可见，Wickramasinghe 主要是从提高膜表面的接触面积和改变膜器内部液体流动线路来达到提高传质系数的目的的。

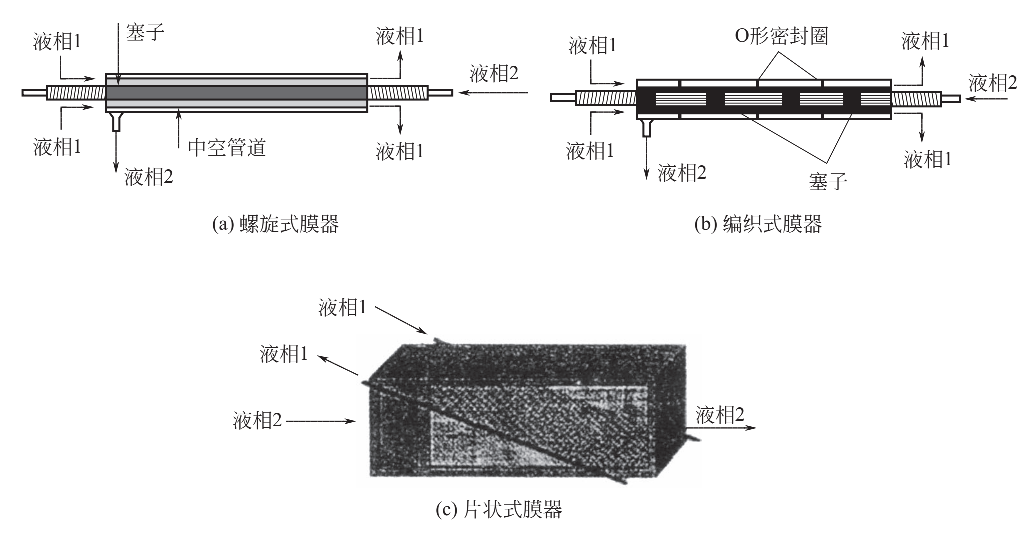


图 5-31　各种较复杂的膜器

膜过程是根据不同的场合而设计的。对于单萃取体系，采用的通常是循环装置。但在工业应用中单个膜组件的分离能力是有限的，所以常将多个膜组件串联或并联起来，增大膜面积，提高单位时间的处理量。萃取物的解析通常采用其它过程来完成。戴猷元等人参考乳化液膜的载体技术，设计了如图 5-32 所示的萃取反萃取膜组件装置。两束中空纤维膜被相互交错封于玻璃管内，两束中空纤维管内分别流过料液相和反萃相，玻璃管与中空纤维管束之间充满有机萃取相，在料液相和有机萃取相的膜界面进行第一次萃取，然后在有机萃取相和反萃相膜界面进行第二次萃取，即反萃取，从而达到解析的目的。对于同时含有 Cu^{2+}、Cr^{6+} 和 Zn^{2+} 的废液，Yang Zhifa 又设计了图 5-33 所示装置。将经萃取相 1 和萃取相 2 萃取后废液流入膜组件 2，使剩余的 Zn^{2+} 也被萃取回收。

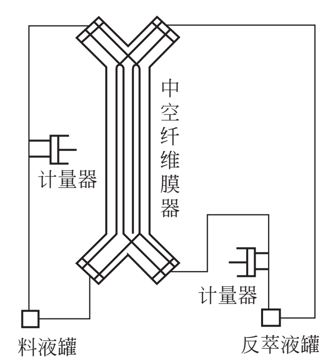


图 5-32　同级萃取反萃取膜组件装置

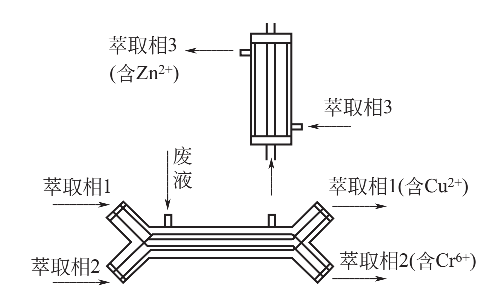


图 5-33　含 Cu^{2+}、Cr^{6+} 和 Zn^{2+} 废液的膜分离装置

在工业生产中，膜器的设计要根据具体的应用场合和现有的数学模型进行设计，不仅涉及膜器相互间的搭配，还涉及膜器内部液体流动线路的设计，但其目的都是为了取得更好的分离效果。

(4) 膜萃取的应用

① 膜萃取去除水中氯仿

VOCs是指易挥发的有机物，通常包括一些卤代烃、卤代烯烃，如 $CHCl_3$、CCl_4、$ClCH=CH_2$等。VOCs广泛应用于医药工业、化学工业、食品工业等部门。工业过程中，大量含有VOCs废水的治理成为亟待解决的工程问题。传统的去除VOCs的方法包括活性炭吸附法、氧化法以及生物法等，这些方法都存在一些缺点。膜萃取技术由于没有相水平上的分散和聚合过程，可以大大减少萃取剂在料液相中的夹带损失，是去除水中VOCs的新处理技术。

王玉军等采用煤油-氯仿-水为试验体系，在聚丙烯中空纤维膜器中进行了连续逆流膜萃取过程研究，计算了基于水相的总传质系数 K_w，分析了实测值与计算值之间的偏差。所用体系物性及膜器参数如表5-21、表5-22所示。

表 5-21 膜器的结构参数

膜器	膜器长度 l /10^3m	膜器内径 D_i /10^3m	装填根数 n	弯曲因子 τ_m	纤维外径 d_0/10^6m	纤维壁厚 δ_m/10^6m	装填因子 φ	孔隙率 ε_m
膜器 A	300	32	3600	2	400	30	0.563	>0.3
膜器 B	600	32	3200	2	450	45	0.633	>0.3

表 5-22 试验体系的物性参数

试验体系	分配系数 m	有机相运动黏度 ν_0/(m^2/s)	水相扩散系数 D_w/(m^2/s)	有机相扩散系数 D_0/(m^2/s)
煤油-氯仿-水	118.2	2.5×10^{-8}	0.99×10^{-9}	0.50×10^{-9}

氯仿浓度采用气相色谱法分析，氢火焰检测器，丙酮为内标物，直接进样。COD分析采用标准重铬酸钾氧化法。另外，经实验测定，煤油对氯仿提供的分配系数 $m=118.2$。

膜萃取去除氯仿的效率很高。虽然水中氯仿浓度与其COD（化学需氧量）实验值之间并无准确的数学关系，但二者的大致变化趋势是接近的。表5-23和表5-24给出了A、B两种膜器中膜萃取去除COD的效果。

表 5-23 膜器 A 去除 COD 数据

有机相流量 /(mL/min)	水相流量 /(mL/min)	两相流比 q_o/q_w	萃取后溶液 COD/(mg/L)	有机相流量 /(mL/min)	水相流量 /(mL/min)	两相流比 q_o/q_w	萃取后溶液 COD/(mg/L)
3.47	45.3	0.077	83.3	3.46	94.5	0.037	146.9
3.45	63.9	0.055	81.8	3.47	123.0	0.027	123.7
3.48	80.1	0.043	108.5				

注：氯仿进口溶液COD约为1510mg/L。

表 5-24 膜器 B 去除 COD 数据

有机相流量 /(mL/min)	水相流量 /(mL/min)	两相流比 q_o/q_w	萃取后溶液 COD/(mg/L)	有机相流量 /(mL/min)	水相流量 /(mL/min)	两相流比 q_o/q_w	萃取后溶液 COD/(mg/L)
2.99	32.2	0.093	63.9	2.97	80.4	0.037	69.1
3.02	45.1	0.067	50.0	3.02	94.7	0.032	88.3
3.05	63.8	0.048	65.4	3.00	123.0	0.024	86.3

注：氯仿进口溶液COD约为1580mg/L。

膜萃取作为去除水中VOCs的方法具有明显的优势。

② 在金属离子分离中的应用

在许多废水处理和金属矿的处理中，金属离子的分离十分重要。乳状液膜在金属分离中的应用研究开展得较早，但它不能循环操作，成本较高，而膜萃取则能克服这些缺点。Yang 等人对 Cu、Zn、Ni、Cr、Hg、Cd 等金属的萃取进行了研究，发现不同的金属用的萃取剂并不相同，同一种萃取剂对不同金属的分离系数也不一样。例如 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的萃取剂用 LIX84 和 D2EHPA，$HCrO_4^-$ 的萃取剂用三辛基胺。

在放射性元素的萃取上，通过膜循环萃取可以很好地解决这一问题。Kathios 曾对含有钕元素的放射性废水进行了研究。使用 DHDECMP 和 CMPO 萃取剂和同级萃取反萃取装置，实验中发现：萃取时快的有机相流速、慢的水相流速，反萃取时慢的有机相流速、快的水相流速会使整个过程效果较好。

5.2.2 浓差驱动膜过程

5.2.2.1 渗透蒸发[22~24]

（1）渗透蒸发过程及其影响因素

渗透蒸发是液体混合物在膜的一侧与膜接触，其中易渗透组分较多地溶解在膜上，并扩散通过膜，在膜的另一侧气化而被抽出，从而得到分离的膜过程。

正因为这一过程是由“permeation”（渗透）和“evaporation”（蒸发）两个过程所组成，所以合并两词的头尾而被称为“pervaporation”，简称 PV（渗透蒸发或渗透气化）。

渗透蒸发过程中涉及多种梯度变化（如浓度、压力、温度），影响的因素较多，主要有以下方面。

① 膜材料及其结构，以及被分离组分的物化性质。这是影响渗透蒸发过程最重要的因素，它影响到组分在膜中的溶解性和扩散性，也就直接影响到膜的分离效果。此外，膜材料和结构还决定了膜的稳定性、寿命、抗化学腐蚀及耐污染性的好坏，以及膜的成本。而被分离组分分子量的大小，化学结构及立体结构将直接影响到它的溶解能力和扩散行为，组分之间存在的伴生效应将影响最终的分离结果。

② 温度的影响。操作温度对膜渗透率的影响在多数情况下都可以用 Arrhenius 关系式来表示。因为渗透系数等于扩散系数与溶解度系数的乘积，而扩散系数及溶解度系数随温度的变化都能满足 Arrhenius 关系，所以最终温度对渗透率的影响可以由 Arrhenius 关系来表征。根据下式可计算表观渗透活化能 E_p：

$$Q_t = Q_0 \exp[-E_p/(RT)] \tag{5-27}$$

式中 Q_t——某温度下的膜渗透率；

Q_0——原始温度下的膜渗透率。

温度对分离系数的影响较复杂，无一定规律可循。多数情况下，分离系数随温度的上升而有所下降，即非优先渗透组分随着温度的上升，膜的渗透速率相对于优先渗透组分上升较快。

③ 液体浓度的影响。随着进料液体中优先渗透组分浓度的提高，渗透总量也将提高，但它们的定量关系只能由实验确定。

④ 上、下游压力的影响。渗透蒸发受上游侧压力的影响不大，只有当上游侧压力超过 1MPa 时才有明显的影响。所以，上游侧通常维持常压。下游侧压力的变化对分离过程有明显的影响。通常，随着下游侧压力的增加渗透率下降，而料液中易挥发组分在渗透物中的浓度增加，即当优先渗透组分为易挥发组分时，分离系数上升，当优先渗透组分为难挥发组分时，分离系数下降。

⑤ 浓差极化及温度梯度的影响。在渗透蒸发过程中，由于传质速率较低，浓差极化较小，

所以它的影响可以忽略。在料液蒸发过程中，膜内将产生温差。虽有学者从理论上进行了估算或在实验中进行了测定，但在实际应用中，温差对渗透过程的影响尚需进一步考察。

⑥ 膜厚度的影响。随着膜厚度的增加，传质阻力加大，因此渗透率将降低。但渗透率的降低倍数与膜厚度的增加倍数并不相等，在实际渗透过程中，膜厚度增加一倍，渗透率降低不到一倍。这是因为膜的一部分处于干区，其厚度的增加不影响传质；只有处于膨润区的膜的厚度增加才会增加传质阻力，因而引起渗透率下降。分离系数与膜厚度无关，这是因为整个膜厚度改变时，处于干区与膨润区的膜厚度才改变，而起分离作用的极薄活性致密层不变的缘故。

以上概要地介绍了渗透蒸发过程的诸影响因素。对于不同的进料体系和膜材质，其影响因素需具体分析。

（2）渗透蒸发法的分离机制

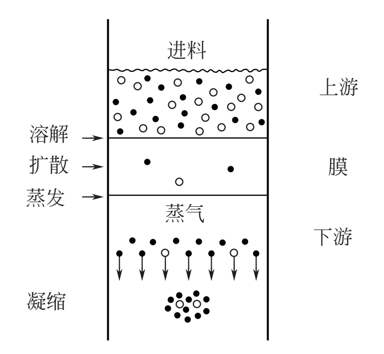


图 5-34　渗透蒸发法的分离机制

渗透蒸发法的分离机制如图 5-34 所示。即在膜的上游连续输入经过加热的液体，而在膜的下游以真空泵抽吸造成负压，从而使特定的液体组分不断变为蒸气透过分离膜，然后，再将此蒸气冷凝成液体而得以从原液体中分离出去。

其分离机制可分为 3 步：

① 被分离的物质在膜表面上有选择地被吸附并被溶解；

② 通过扩散在膜内渗透；

③ 在膜的另一侧变成气相脱附而与膜分离。

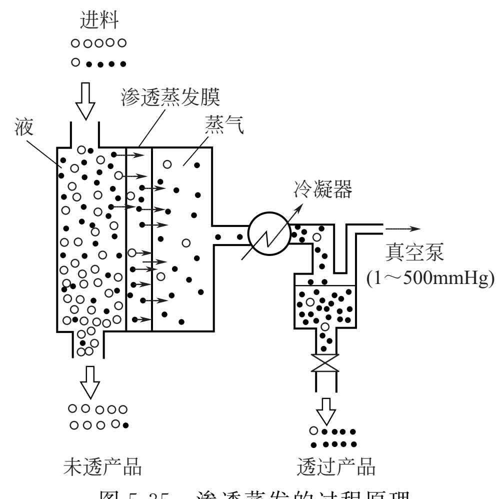


图 5-35　渗透蒸发的过程原理
（1mmHg＝133.322Pa）

渗透蒸发法分离物质的过程示意参见图 5-35。图中描绘了由“○”与“●”组成的液体混合物（40％的“●”），采用可选择渗透“●”的膜，以渗透蒸发过程分离的模式。由图可见，经由上述①～③的分离机制而到达膜的另一侧，变为蒸气的“●”组分，被进一步冷凝后，将浓缩成 90％的产品。

在渗透蒸发过程中，膜的上游侧压力一般维持常压，而膜的下游侧有 3 种方式维持组分的低蒸气分压：

① 采取以惰性气体吹扫的方式，也叫扫气渗透蒸发（sweeping gas pervaporation）；

② 以真空泵获得一定真空的方式，也叫真空渗透蒸发（vacuum pervaporation）；

③ 采用冷凝器连续冷却的方式，也叫热渗透蒸发（thermo pervaporation），其分压差由温差造成。

实际上常采用抽真空与冷凝相结合的方法。

渗透蒸发与反渗透、超过滤及气体分离等膜分离方法的最大区别在于前者透过时，物料将产生相变。因此，在操作过程中，必须不断加入至少相当于透过物潜热的热量，才能维持一定的操作温度。此外，由于它的通量还很小，在一般情况下，渗透蒸发技术尚难与常规的分离技

术相匹敌，但由于它所特有的高选择性，在某些特定的场合，例如以常规的分离手段无法解决或虽能解决，但能耗太大的情况下，采用渗透蒸发则十分合适，如对共沸物和相近沸点物溶液体系的分离等。

（3）渗透蒸发膜组件、过程及应用

下面介绍渗透蒸发的应用两例。

① 异丙醇回收系统的工业化应用　广州天赐 7000t/a 异丙醇回收系统广州天赐高新材料科技有限公司在某化妆品添加剂的生产过程中，采用异丙醇作为循环溶剂，将体系中的水分带出。随着溶剂套用次数的增多，异丙醇中水含量增大，当水质量分数达到 12%左右时，循环溶剂不能满足工艺要求，无法继续套用。采用传统的恒沸精馏法脱水，回收的溶剂质量达不到要求，直接导致终端产品的不合格，只好将水含量高的溶剂废弃，造成严重的资源浪费和环境污染。2003 年 3 月，由清华大学设计、蓝景公司提供渗透蒸发膜设备，年处理能力为 2000t 的异丙醇溶剂回收系统在该企业开车成功，解决了异丙醇回收的难题。这是我国第一套自行设计、建造，拥有完全自主知识产权的渗透蒸发膜分离工业系统，标志着渗透蒸发膜分离这一高新技术在我国开始工业应用。随后 2003 年 5 月又在该企业建立了一套年处理能力 5000t 的渗透蒸发膜系统，以上两系统用于化妆品添加剂生产中循环溶剂异丙醇脱水，每年回收异丙醇 7000t（异丙醇中含水质量分数低于 1%）。回收了溶剂，减少了有机溶剂的排放，能耗降低 70%以上，而且因溶剂质量改善使化妆品添加剂产品的收率提高 15%～20%。

② 生产无水乙醇　1988 年法国东部 Betheniville 地区的 Bazancourt 糖业组合建成一座渗透蒸发法由乙醇脱水生产无水乙醇的工厂。主要技术来自德国的 GFT 公司，其生产流程如图 5-36所示。

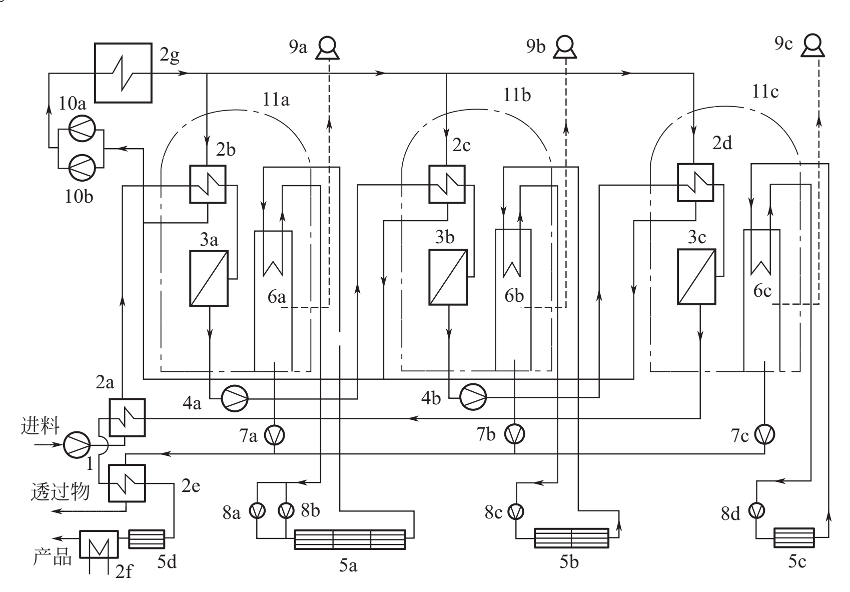


图 5-36　渗透蒸发工厂的流程

1—进料泵；2a～2g—换热器；3a～3c—PV 膜组件；4a，4b—增压泵；5a～5d—翅片式空气冷却器；6a～6c—冷凝器；7a～7c—透过物泵；8a～8d—冷剂用压缩机；9a～9c—真空泵；10a，10b—热媒用泵；11a～11c—真空容器

建厂费约 1200 万法郎，生产能力为 150m^3/d。渗透蒸发的组件形式为板框型，膜为 GFT 膜。一台膜组件的膜面积为 50m^2，总膜面积为 2100m^2。组件是以两台组件（100m^2）为一级，各级串联。高度为 6.6m 的真空容器共有 3 座，各真空容器中分别装有 6、7、8 级组件，

同时还装有各级的换热器和捕集渗透气用的冷凝器。

该 PV 工厂的运转状况如下：

原料乙醇的进料浓度约为 93%（质量），温度为 84～98℃，真空度约为 1kPa（绝），液侧压力为 400kPa（表）。冷凝器温度：真空容器的第 1 段为 10℃，第 2 段为 0℃，第 3 段为 −35℃。

5.2.2.2 透析[25～27]

(1) 前言

借助膜的扩散使各种溶质得以分离的膜过程，就称为透析（或渗析）(dialysis)。

透析是一种最原始的膜过程，1861 年 Graham T 为分离胶体与低分子溶质而采用该方法。最早用于透析的膜主要是羊皮纸、赛璐玢及火棉胶膜等，分离的主要机制是根据溶质分子大小的差异。血液透析是典型的应用实例。另外，由于无须如超滤那样的特殊装置，对少量物料的处理，虽然所用时间较长，但可放任不管，所以透析的应用仍持续至今。另外，对某些高浓度的蛋白质溶液（百分之几以上）而言，由于浓差极化原因，应用超滤困难，此时采用透析过程将更显合适，特别是像以人工肾处理不仅浓度高而且含有固形物的血液来说，透析法无疑更占优势。

此外，随着膜的性能不同，有时不是按溶质分子的大小，而是根据其它方面的性质差异得以分离。其有代表性的实例是采用离子交换膜进行盐同酸、碱的分离。

(2) 透析的原理

透析的最简单原理如图 5-37 所示。即中间以膜（虚线）相隔，其 A 侧通原液，B 侧通溶剂。如此，溶质由 A 侧依据扩散而溶剂（水）由 B 侧依据渗透相互进行移动。一般，低分子比高分子扩散快。

透析的目的就是借助这种扩散速度的差，使 A 侧两组分以上的溶质得以分离。不过这里不是溶剂和溶质的分离（浓缩），而是溶质之间的分离。浓度差（化学位）是过程进行的唯一推动力。

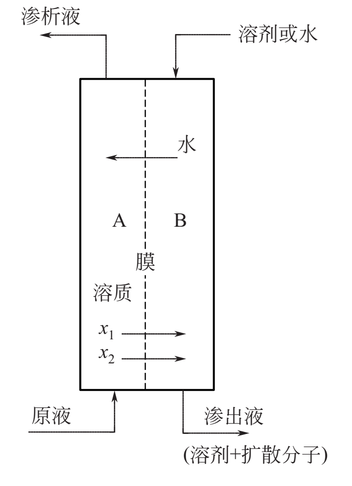


图 5-37 透析法的原理

(3) 透析膜及其材料

用于扩散透析的高分子膜主要可分为荷电膜和非荷电膜。

① 荷电膜 荷电膜是一种在膜上具有固定电荷的分离膜。例如在阴离子交换膜上就带有正的固定电荷。因其排斥阳离子，所以就显示有阴离子的选择透过性。这种选择透过性主要是溶解度系数 S_i 的贡献，也就是说对阴离子交换膜而言，阴离子向膜中的分配远远高于阳离子的分配。应当指出的是在阳离子中，H^+ 的分配却相当高，尤其当采用以仲胺和叔胺为固定解离基的阴离子交换膜时，这种趋势就更为强烈。所以，当以阴离子交换膜作为扩散透析的隔膜时，盐几乎全部被截留，而酸却能畅通无阻，借此就可以把酸和盐分开。

例如，当把总包透析系数 U 定义为：

$$J=U\Delta C,(U=P/h) \tag{5-28}$$

时，针对各种酸-金属盐混合溶液所测的总包透析系数 U 的结果如表 5-25 所示。由表可见，$U_{盐}/U_{酸}$ 已达 10^{-2}～10^{-3}的选择性，如此，酸和盐肯定将被有效分开。一般金属离子的价数

越高，其金属盐的透过性将下降，不过，对盐酸与金属盐的情况而言，由于金属离子往往同氯化物离子形成络合物，分离性反而变差。

表 5-25　阳离子交换膜对酸-金属盐混合液扩散渗析的总包渗析系数 *U*

系　统	浓度/(mol/L)		总包渗析系数		$U_{盐}/U_{酸}$	系　统	浓度/(mol/L)		总包渗析系数		$U_{盐}/U_{酸}$
	酸	盐	$U_{酸}$	$U_{盐}$			酸	盐	$U_{酸}$	$U_{盐}$	
HCl-NaCl	2.0	1.0	8.6	0.47	0.055	HNO_3-$Al(NO_3)_3$	1.5	1.5	9.3	0.048	0.005
HCl-$FeCl_2$	2.0	1.0	8.6	0.17	0.020	HNO_3-$Ca(NO_3)_2$	1.5	1.6	9.6	0.017	0.002
H_2SO_4-Na_2SO_4	2.0	1.0	3.5	0.14	0.040	H_3PO_4-$MgHPO_4$	3.0	0.2	0.85	0.0018	0.002
H_2SO_4-$FeSO_4$	2.0	1.0	3.6	0.037	0.010						

注：U\{mol/[h·m²·(mol/L)]\}，25℃，Neosepta AFN①。① 离子交换膜的商品名。

有关盐酸及硫酸的浓度同透析系数的关系，如图 5-38 所示。

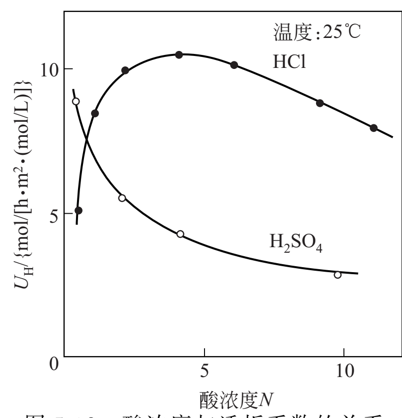


图 5-38　酸浓度与透析系数的关系

注：图横坐标为 N，对 HCl，N=1mol/L；对 H_2SO_4，$N=\frac{1}{2}$mol/L

由图可见，一般，总包系数将随浓度的增高而降低，不过对 HCl 来说，其总包系数曲线有一个最大值。

通常酸的透过性是按 HCl，HNO_3＞H_2SO_4＞HF 的顺序进行的。

② 非荷电膜　非荷电膜是一种中性膜，膜上不带电荷。采用扩散透析来分离物质，最初就是采取这种膜，利用溶质分子的大小差异，即让小分子透过膜上的微孔而与大分子分开的。早期是以对蛋白质等胶体溶液的脱盐精制等为目的，不过这些过程，已大多为反渗透、超滤和微滤等方法所取代。

适于做血液透析和过滤用膜的高分子材质有许多，其中有一些已经商品化。表 5-26 为根据聚合物类型分类的透析膜材料。在这些聚合物中包括由疏水性的聚丙烯腈，聚酰胺及聚甲基丙烯酸甲酯到亲水性的纤维素及聚乙烯醇等多种多样。

表 5-26　透析膜材质

聚合物型式	聚合物材质	临床应用	商品化	聚合物型式	聚合物材质	临床应用	商品化
线性缩聚(synthetic origin)	聚酰胺(芳香族)	HF①		线性缩聚(cellulosic origin)	二醋酸纤维素	HD,HDF,HF	✓
	聚酰胺(脂肪族-芳香族)	HF	✓		三醋酸纤维素	HF	✓
	聚碳酸酯-聚醚	HF,HDF		线性加成	聚丙烯腈	HDF,HF	✓
	聚砜	HF	✓		聚丙烯腈-甲代烯丙基磺酸钠	HDF	✓
	聚醚砜	HF			聚乙烯-聚乙烯醇	HD,HDF,HF	✓
	磺化聚砜	HF			聚甲基丙烯酸甲酯	HD,HDF	✓
线性缩聚(cellulosic origin)	再生纤维素	HD②,HDF③	✓		聚电解质	HF	
	醋酸纤维素	HD,HDF	✓	无机	玻璃	HF	

① HF——血液过滤；② HD——血液渗析；③ HDF——血液渗析过滤。

从分子能级来看，决定膜同水的性质（亲水性、疏水性）的因素是聚合物末端的分子结构，如羧基、氨基及羟基等具有氢键的分子，因其对水有亲和性，所以是亲水性的；与此相反，一些碳氢化物因具有疏水性质，所以同水就没有亲和力。浸入水中时，固体表面的电荷取决于表面分子结构的离子解离。当聚合物中含有酸基（羧基或磺酰基等）时，将产生带负电荷

的表面；当含氨基时，将产生正电荷的表面。另外，当分子内部的电荷分布不均时将产生极性。这不仅对固体表面，即使对蛋白质那样的溶质也会产生。在临床应用中，此等膜材质的亲水性、疏水性及带电荷的膜表面同溶液的相互作用等，都是决定溶质向膜表面吸附或溶质于膜中传递的重要因素。

透析膜的制法可参阅本章 5.4 中成膜工艺的有关部分。

（4）人工肾的构成及其性能评价

人工肾是透析器的主要应用对象，它是由透析器本体、透析液供输装置以及控制、监督透析条件的监控器三部分组成，如图 5-39 所示。

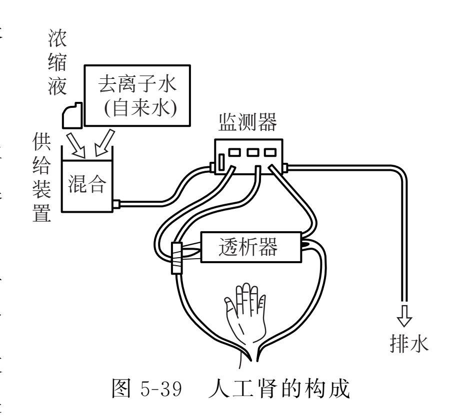


图 5-39　人工肾的构成

透析器的结构形式主要有盘管（kolff）式、积层平板（kill）式和中空丝式三种类型。透析所用的透析液的典型成分如表 5-27 所示。人体必需的成分采用与血液大体相同或更高一些的浓度；准备由人体去除的成分则采用低一些的浓度，如此，最终可调节成和正常人血液类同的渗透压，通常每进行一次透析大约需用 100～200L 的透析液。透析液通过透析液供输装置输入人体并由监控器进行监控。监控器的主要任务是确定透析液的液温、浓度、流量、血液循环的内压等，并进行监测控制，一旦出现异常，将会发出警报。

表 5-27　透析液的组成

成　分 / 透析液	Na	K	Cl	Ca	Mg	醋酸	葡萄糖 /(mg/dL)	渗透压 /(mOsm②/L)
	meq①/L							
血清	144	4.2	103	5	1.7	—	85	286
林格氏液	147	4	156	5	—	—	—	—
透析液	132	2	105	2.5	1.5	33	200	286

① meq 表示毫克当量。

② mOsm 表示 1 毫克当量的物质所具有的渗透压。

由上所述，血液透析器的功能主要是通过由透析膜相隔的血液和透析液中各成分之间的浓度差所造成的扩散，达到清除血液中的废物和有害杂质的目的。

① 清除率　为了表达透析器功能的优劣程度，一般可根据肾生理学上所沿用的“清除率”（clearance）C_L 概念来评价。所谓清除率（单位为 cm^3/min）的含义就是每分钟净化的血液量。其定义为：单位时间（每分钟）由血液中去除的溶质物质的量（mol）除以净化前血液中的溶质浓度（mol/cm^3）（参见图 5-40）。具体计算可由式(5-29）求出。

$$清除率\ C_L=\frac{Q_{Bi}c_{Bi}-Q_{Bo}c_{Bo}}{c_{Bi}}=\frac{Q_{DO}c_{DO}-Q_{Di}c_{Di}}{c_{Bi}} \tag{5-29}$$

对普通的透析器来说，尿素的清除率为 $120\sim180cm^3/min$，肌酸内酰胺的清除率为 $100\sim150cm^3/min$。

② 透析率　人工肾性能的指标除用清除率表示外，还可以用“透析率”（dialyzance）D_B 来表示。其定义为每分钟由血液中去除的溶质量除以净化前血液与透析液的浓度差。具体可按下式计算：

$$透析率\ D_B=\frac{Q_{Bi}c_{Bi}-Q_{Bo}c_{Bo}}{c_{Bi}-c_{Di}}=\frac{Q_{Do}c_{Do}-Q_{Di}c_{Di}}{c_{Bi}-c_{Di}} \tag{5-30}$$

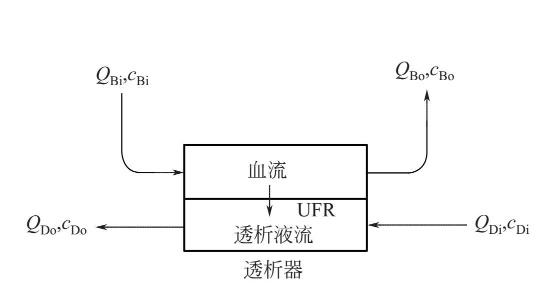


图 5-40　透析器的性能表征

Q—流量（cm^3/min）；c—浓度（mol/L）；

脚注 B—血液；D—透析液；i—入口；u—出口

$Q_{Bi}=Q_{B0}+UFR$；$Q_{Do}=Q_{Di}+UFR$；

UFR 为去水（超滤）速率

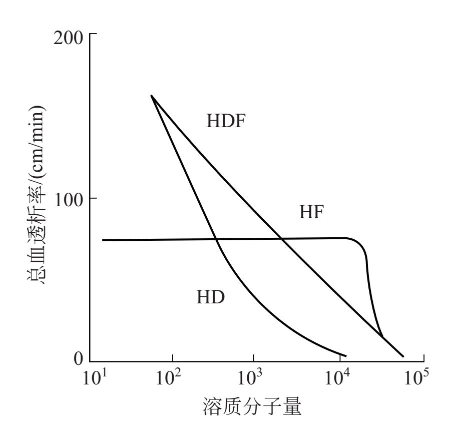


图 5-41　各种血液净化法对不同分子量溶质的透析效能

所得 D_B 的单位是 cm^3/min。

由于透析液中不含尿素或肌酸内酰胺，所以在透析液未循环时，对此等物质的透析率与清除率的值是相等的，即 $C_L=D_B$。

如上所述，在血液净化中，除进行血液透析（HD）外，还有血液过滤（HF）及血液透析过滤（HDF）。其中 HD 主要适用于去除血液中小分子量废物。而去除中分子量（500～20000）物质则采用 HF 为好，因它的过滤能力强而且最接近肾的功能，但缺点是不具备肾的再吸收作用，因此需伴以大量的补充液。HDF 为 HD 与 HF 的有机组合联用。

图 5-41 为各种血液净化法对不同分子量溶质的透析效能。

表 5-28 列示了评价血液透析膜所用的溶质及其分子量数据。

表 5-28　评价血液透析膜所用的溶质及其分子量

溶　　质	分子量	溶　　质	分子量
氯化钠	58	维生素 B_{12}	1355
尿素	60	杆菌肽	1411
肌酸内酰胺	113	花粉	5200
尿酸	168	细胞色素 C	13400
葡萄糖	180	聚乙二醇	不定
蔗糖	342	血红蛋白	68000
蜜三糖	504	白蛋白	69000
环糊精	1152		

（5）透析的应用

① 人工肾　如上所述，透析过程的典型应用例子为人工肾，这种装置对缓解肾功能衰竭或尿毒症患者的危急，起了积极作用。迄今已普遍商品化，中国也有产品销售。

人工肾的具体用法是，首先将连有导管的针头插入患者的动脉中，导管的另一端与人工肾透析装置相连，使血液流经透析器，然后返回患者的静脉中（参见图 5-42），一般，透析时间达 3～6h 后，即可使患者的血液净化到正常人的标准。表 5-29 列示了正常人血液中的溶质浓度和患者在透析前后血液中溶质的浓度情况。

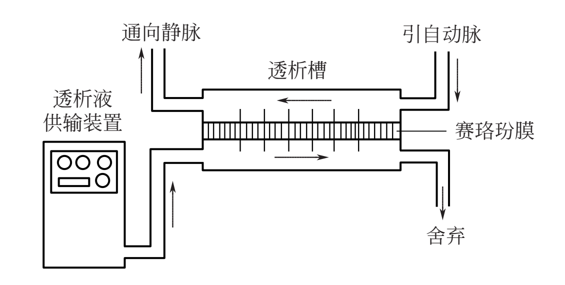


图 5-42　人工肾工作

表 5-29　血液中的溶质浓度和经血液透析被去除的溶质浓度

溶质(单位)		正常血中浓度(1L 中)	被尿带走的量 24h	肾患者血中浓度		经 6～8h 透析的去除量
				透析前(1L 中)	透析后(1L 中)	
水	L		1.5～2			2
Na^+	meq	135～145	100～300	135～145	135～145	0～700
K^+	meq	3.5～5.5	75～150	3.5～5.5	3.5～4.0	0～150
Ca^{2+}	meq	4.8～5.6		4.8～5.6	4.8～5.6	0
Mg^{2+}	meq	1.8～2.3	5～10	1.8～4.0	1.8～2.3	0～10
Cl^-	meq	97～105	100～300	97～105	97～105	0～500
HCO_3^-	meq	25～28		15～22	25～32	
P	mg	30～45	1000～1500	40～80	30～50	200～2000
SO_4^{2-}	meq	1	25	5～10	1	50～100
尿素	mg	50～200	12000～30000	500～100	200～400	12000～30000
肌酸内酰胺	mg	8～18	450～3000	80～160	40～100	10000～5000
尿酸	mg	50	600	100～150	50～100	1000～4000
结构不明物质(含磷,硫化合物,酚类等)	mg	不明	1000	不明	不明	不明

② 从人造丝浆压榨液中回收碱　用透析法分离含在原液（压榨液）中的半纤维素和 NaOH。透析膜是由聚乙烯醇制成的中空丝，透析流程如图 5-43 所示。原液是沿中空丝的外部自下而上；水则自上而下走中空丝的内腔。运转结果如表 5-30 所示。物料平衡可参见图 5-44。

水同原液的流量比大约是 3，若想使碱回收率提高可再增大该比值；若想使回收的渗出液的碱浓度提高，可将流量比减小（见图 5-45)。

5.2.2.3　液膜[28～31]

液膜系液体膜的简称，和固体膜相比，液膜分离法具有选择性高和传质速率大的特点，因此被各界日益重视。迄今，许多学者正在采用该法进行气体分离、金属的分离浓缩、烃类的分离、氨基酸及蛋白质等的分离，特别是能借助各种载体的液膜法，已显示出能发挥如生物膜具备的能动输送或促进输送的功能而成为一种高度分离技术。

液膜是 20 世纪 60 年代后期才被开发的。其中有代表性的人物是黎念之博士，他首先提出了乳化型液膜，通过实验发现，此法对分离烃类或废水中的有机物十分有效，在经济上优于以往所有方法；后来 Cussler 等人采用莫能菌素（monesin）溶液，开创了支撑型液膜，根据膜两侧的 pH 值不同，可使 Na^+ 从低浓度侧向高浓度侧能动输送。由于此分离过程不单纯是分离，而且能够浓缩，从而进一步受到人们的广泛关注并投入了更大的力量。1986 年，根据澳大利亚学者的研究，第一次成功地采用乳化液膜由黏胶废液中回收锌的中试装置运转，从而使液膜法的工业化应用迈出了第一步。

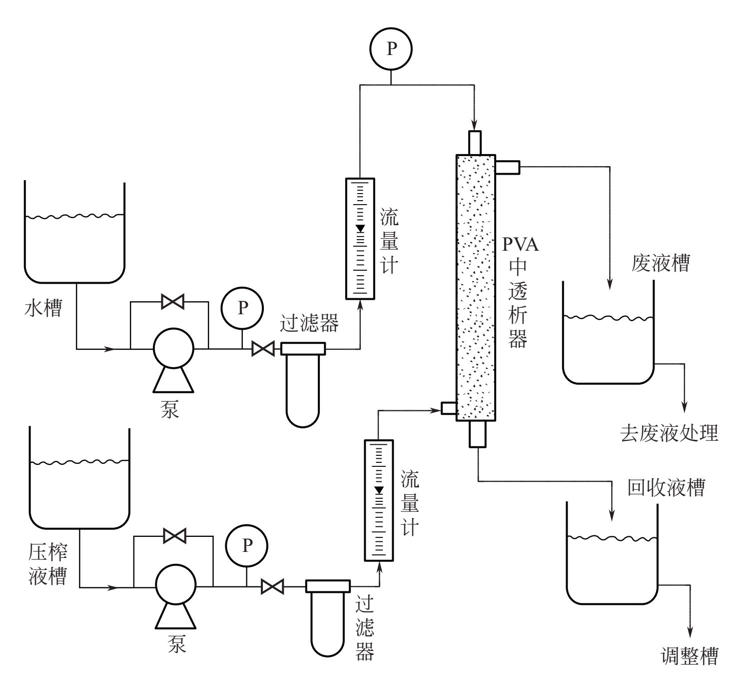


图 5-43　由人造丝浆压榨液中回收 NaOH 的流程

（膜面积＝100m²；膜型号 A）

表 5-30　低浆压榨液中碱的回收

项目	压榨液		水		NaOH 回收率/%	半纤维素废弃率/%
	入口	出口	入口	出口		
流量/(L/min)	1.4	1.8	4.3	3.9	98	98
液体组成/(g/L)						
NaOH	215	2.6	0	76		
半纤维素	26	19.8	0	0.2		

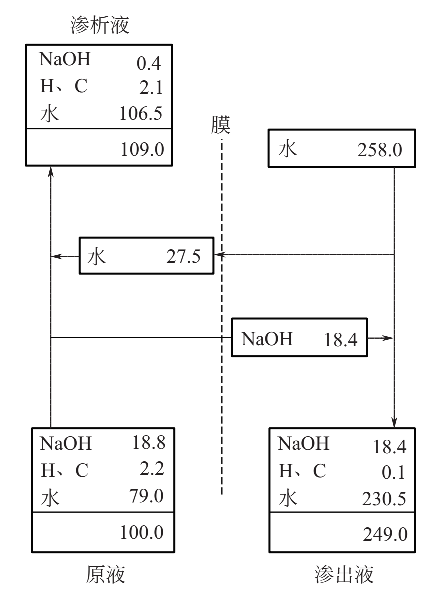


图 5-44　碱回收的物料平衡

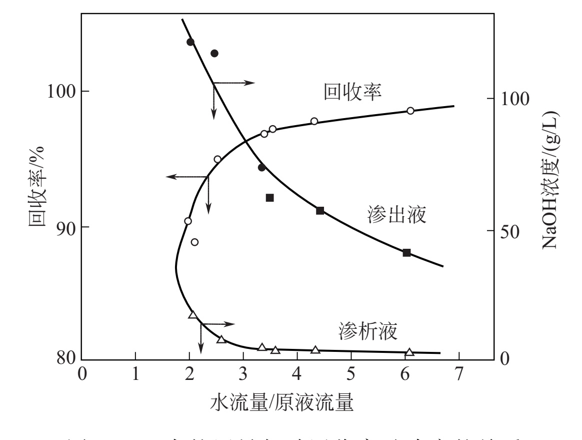


图 5-45　水的用量与碱回收率及浓度的关系

(1) 液膜的分类

液膜是由悬浮在流体中一层很薄的乳液微粒构成的。乳液通常由溶剂（水或有机溶剂）、表面活性剂（乳化剂）和添加剂组成的，其中溶剂构成膜的基体；表面活性剂含有亲水基和疏水基，它可以定向排列以固定油水分界面，使膜的形状得以稳定。通常膜的内相试剂与液膜是不互溶的，而膜的内相（分散相）与膜的外相（连续相）是互溶的，将乳液分散在第三相（连续相），就形成了液膜。

液膜以形态分类，一般可分为乳化液膜和支撑液膜。

① 乳化液膜

a. 乳化液膜的形成　如图 5-46 所示，首先将回收液（内相）同液膜溶液充分乳化制成 W/O（油包水）型乳液，然后令其分散于原液（外相）中形成 W/O/W（水包油包水）型多相乳液。通常，内相的微滴直径为数微米，而 W/O 乳液的滴径约为 0.1～1mm，膜的有效厚度为 1～10μm，因而，单位体积中膜的总面积非常之大，溶液组分的透过速度相当快。

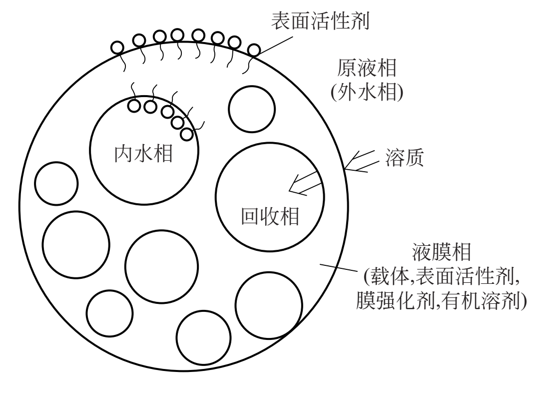


图 5-46　W/O/W 型乳化液膜

b. 表面活性剂　如上所述，表面活性剂在乳化液膜中是不可缺少的组分。它是由亲水基和疏水基两部分构成，两种活性基团构成了不同的亲油平衡值，一般以 HLB（hydrophile lipophile balance）表示。若想形成油包水型液膜，可选用 HLB 值为 3～6 的表面活性剂；若想形成水包油型液膜，则选用 HLB 值为 8～18 的表面活性剂。

以往最常用的表面活性剂主要是司盘-80（span-80）和聚胺（Polyamine)-ECA4360 等。不过它们都有不足之处。前者的缺点是对外（水）相的导入和水的渗透等的稳定性不理想，膜易被细菌破坏；后者则存在逆萃取反应受抑制及破乳困难等问题。用于乳化液膜的优异表面活性剂必须具备的性质是：既容易形成稳定的液膜，又容易被破乳，且使用寿命长，近年来许多学者热心致力于新表面活性剂的合成开发工作。例如后藤等合成了在疏水部上接有两根烷基链的一系列表面活性剂，如图 5-47 所示，并对用该活化剂制成的液膜的稳定性、铜离子的透过速度、电破乳特性等方面进行了考察。结果发现，在谷氨酸骨架上导入两根油基而得的非离子性表面活性剂 2C18Δ^9GE，只需用浓度低于 10%的 Span-80 或 ECA4360 即可形成十分稳定的液膜，同时破乳也比较容易，而且在油水界面上抑制载体 LIX65N 与铜离子间的配合反应的作用不大，透过速度很高。

对于图 5-47(b)、(c) 所示的磺酸型油溶性阴离子表面活性剂，如果用硫酸水溶液回收内（水）相中的铜等金属离子时，结果形成不了稳定的乳液；然而，若在能形成稳定液膜的 2C18Δ^9GE 中添加少量的该活化剂，将大大提高铜的透过速度，据报道，最高可达 5 倍之多。之所以具有如此显著效果，可能是由于铜离子和阴离子表面活性剂之间的静电相互作用所致。图 5-47(d) 所示的是一种在其亲水部的最外层具有阴离子性磷酸基，而其内侧具有阳离子的两性表面活性剂，单独使用该活化剂即可形成稳定的液膜，而且铜离子的透过速度相当快。

c. 破乳　为了重新使用已用过的乳液，必须将已形成的并经过分离操作的乳液破坏（称之为破乳），从中分出膜相和内相，以分别进行处理。

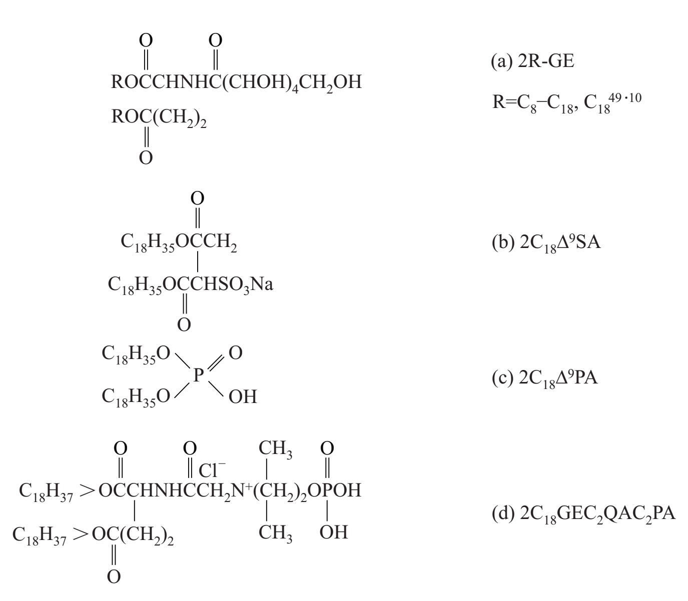


图 5-47　新开发的乳化液膜用表面活性剂

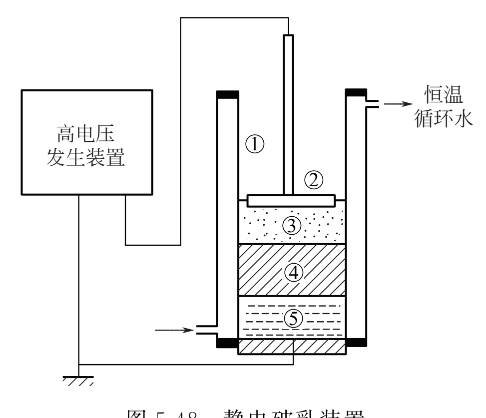


图 5-48　静电破乳装置

①—玻璃圆筒；②—电极；③—液膜相；④—乳化相；⑤—内水相

破乳的成功与否，关系到乳化液膜分离的成功与否，它是整个分离操作的关键步骤。破乳的方法通常有：化学法、静电法、离心法及加热法。从迄今的使用效果来看，其中以静电法最好。图 5-48 是一种间歇式 W/O 型乳液的破乳装置示意图。片冈键等采用该装置对以 LIX64N 为载体的铜浓缩系统进行了破乳实验。图 5-49 为原乳液中分别添加有 Span-80 和聚胺 ECA4360J 表面活性剂的效果对比情况。

由图可见，与 Span-80 相比，对聚胺的破乳相当困难。图 5-50 表示在对以二氯己基-2,4-冠（醚）-8（C-24）为表面活性剂对汞浓缩系统进行破乳时温度的影响。由图可见，温度的升高将有利于破乳的进行。当乳液加热后，可适当降低外加电压。

图 5-51 为连续破乳装置示意图，是在静电法间歇式破乳装置的基础上试制成功的。其破乳的原理是让（W/O）乳液通过两块平行的裸电极板之间，在两极板间外加的脉冲式直流高电压的作用下，达到破乳目的。这种装置的特点是两极板间的距离可在 1～5cm 内改变，被破乳后的油相能通过上部极板的孔，而水相则由下部极板的孔分别由装置中不断排出。至于未被破乳的乳液根据需要也可被导出系外。

② 支撑液膜　用于水溶液处理的支撑液膜如图 5-52 所示。液膜支撑体主要采用疏水性多孔膜，液膜溶液借助微孔的毛细管力含浸于其内。支撑液膜的性能与支撑体材料、膜厚度及微孔的大小关系极为密切。支撑体一般采用聚丙烯、聚乙烯、聚砜及聚四氟乙烯等疏水性多孔膜，膜厚度为 25～50μm，微孔直径为 0.02～1μm。通常，孔径越小，液膜越稳定。但孔径过小会导致空隙率的下降，从而降低透过速度。为使支撑液膜分离技术达到实用化目的，开发透过速度较大，性能稳定和膜的比表面积较大的膜组件是液膜分离技术的关键所在。

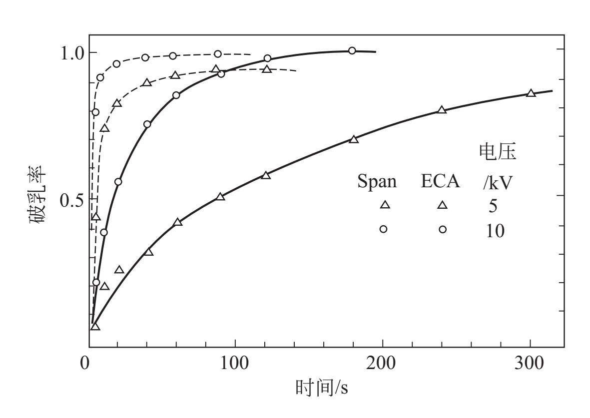


图 5-49　活性剂种类对破乳的影响

内水相：0.5mol H_2SO_4；液膜相：

0.1mol LIXG4N-4%（体积）活性剂-煤油；

外水相：0.01mol $CuSO_4$-缓冲液（pH＝4.5）

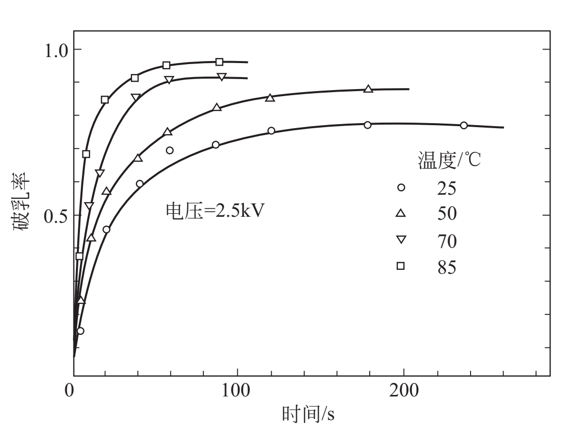


图 5-50　温度的升高对破乳的促进效果

内水相：2mol NaCl；液膜相：0.01mol C-24-4%（体积）

Spun-80-煤油；外水相：0.005mol $HgCl_2$

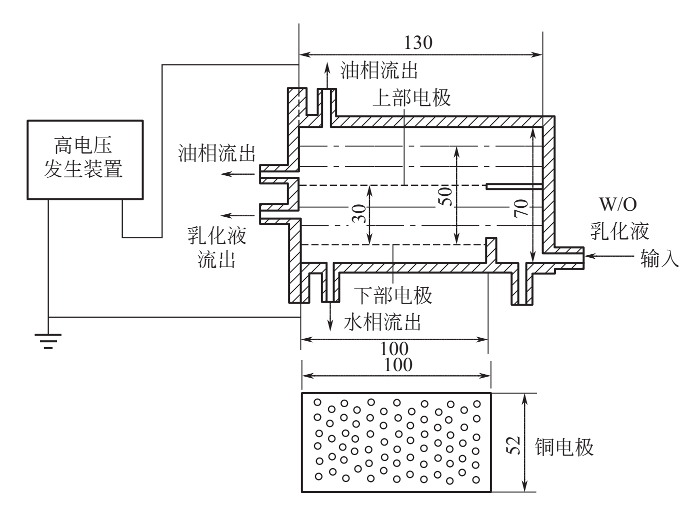


图 5-51　连续破乳装置（单位：mm）

a. 支撑液膜的稳定性　支撑液膜性能衰减的原因主要有两个：一是被微量污物污染；二是微孔中的液膜溶液不断地向水相中流失，从而导致液膜性能劣化。

第一个原因所引起的衰减发生在开始运转数小时以后，可使透过流速下降到原来的数分之一。第二个原因所引起的衰减进行缓慢且可以延续很长时间。含浸液膜相的溶出，被认为是其微孔内被水相所置换的结果，也有认为是微孔内变为空虚。但不管怎样，因液膜液的溶出而被劣化的膜，可采用使膜重新含浸的方法而使其性能得到恢复，或者，采取连续补充液膜的方法以防止其劣化。近期来，科学家们正在开展使液膜液连续不断向支撑体中供应的支撑液膜的研究。

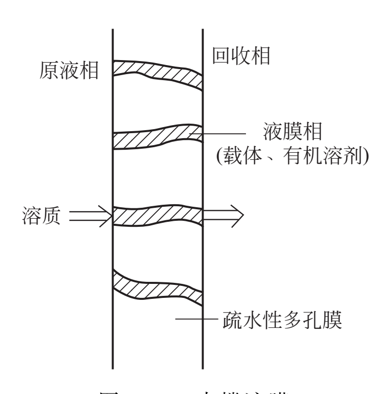


图 5-52　支撑液膜

图 5-53 为使油膜液连续地向支撑液膜输送的示意图。如图所示，这是一种两端均装有膜液储存器的中空丝，其中一个储存器提供膜液。而另一个则用于减压，从而使膜液不断地通过

丝壁被连续补充。具体地说，以三辛胺-2-乙基己醇的正十二烷溶液为膜液，按图 5-53 方式连续向聚乙烯中空丝丝壁供输，所进行的锌的透过实验，取得了透过速度恒定保持 9 天的结果。Danesi 等在纵型中空丝的上部安装膜液储存器，借助毛细管现象使油膜液连续补充，结果取得了约 40 天的稳定操作成绩。为了使膜液连续供应的中空丝大型组件化，谷垣等采取与图 5-53 相同的 300 根聚乙烯中空丝用玻璃纤维布帘卷起来，构成如图 5-54 所示的中空丝组件，并进行了锌的回收试验。回收液是通过插入组件轴心部供应管上的许多 $\phi=0.5$mm 的侧孔向与中空丝成直角的方向流进，然后从浓缩液口排出。油膜液是按如图所示路线不断向丝壁供输，起到了防止膜性能衰减的作用，取得了良好效果。

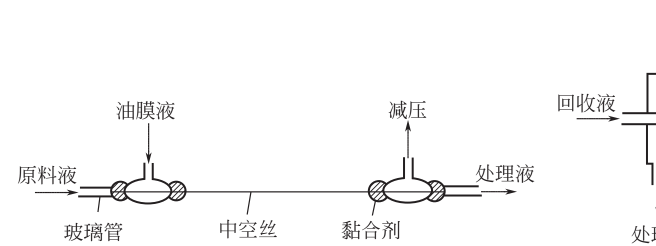


图 5-53　油膜液的连续供应原理

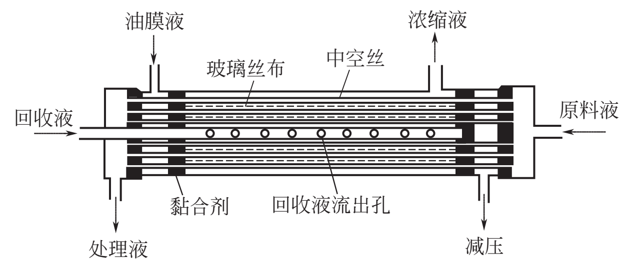


图 5-54　采取膜液连续供应方式的中空丝膜组件

b. 支撑液膜的组件　为使支撑液膜组件化，必须考虑这样一些因素。首先，必须选择具有一定的机械强度，液膜液容易含浸，由膜液所导致的膨润作用或劣化作用应尽量小，而且易于组装成组件的膜材料。其次，应选择膜的比表面积大，劣化膜的再生或膜液的补充方便，以及制作和放大简单的膜组件形式。

目前，为了使支撑液膜实用化而采用的膜组件主要有中空丝式和螺旋卷式。如表 5-31 所示，和其它组件相比，中空丝组件的特点是膜的比表面积大，设备投资和运转费用较低。但由于中空丝之间的相互黏附，易造成膜的有效面积变小。为避免此一弊端，通常需采用适当的隔膜，以确保中空丝外侧流体的畅通。采用中空丝组件支撑液膜进行分离的实例，主要有用多孔聚砜中空丝从硫酸浸出液中浓缩铀，以及用多孔聚丙烯中空丝进行铜盐溶液的浓缩等。

表 5-31　各种组件的比表面积

组　件　形　式	比表面积/(m^2/m^3)	组　件　形　式	比表面积/(m^2/m^3)
中空丝式	1000	平板式	500
螺卷式	500	管式	50

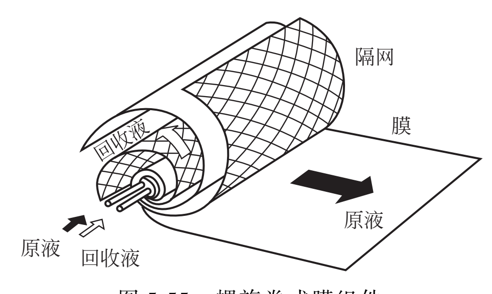


图 5-55　螺旋卷式膜组件

图 5-55 所示的螺旋卷式膜组件是近年试制出来的。膜的支撑体采用 Celgard2502（用聚丙烯制成，孔径为 0.4μm×0.04μm，孔隙率为 45%，厚度为 25μm 的膜重叠而成，宽度为 30.5cm），原液输送管和回收液输送管设于轴部，并按隔网（原液流道）、膜、隔网（回收液流道）和膜的顺序，分层卷成螺旋卷，膜的两端以环氧树脂系胶黏剂密封。这种组件适用于 Co、Ni 和 Zn 的浓缩，并已取得良好的结果。螺卷式组件与中空丝组件相比，虽然膜的比表面积较小，但其制作工序简单。同时由于其膜的支撑体为平板膜、容易生产，所以具有可采用多种膜的优点。

(2) 液膜的透过机制

有关溶质向乳化液膜、支撑液膜中透过的机制，科学家们做了大量的研究工作，各家说法不一，下面就其主要论点作一概述。

① 乳化液膜　乳化液膜的透过模型如图 5-56 所示。外水相的溶质 M^{2+} 首先是按图中的①～③各过程进行，然后再经④与⑤的并联过程向内水相透过。在此等过程中，问题的关键是如何设定③的油薄层厚度及④的乳化相的扩散系数值。目前，关于该油薄层厚度的理论推算方法，以及通过实验将③的扩散阻力同①、②两过程合并构成的总阻力的求取方法及④的推算，主要是采用 Russell、Jefferson 等公式取得。另外，有人还提出了包括③与④两过程的乳化液膜内有效扩散系数公式。

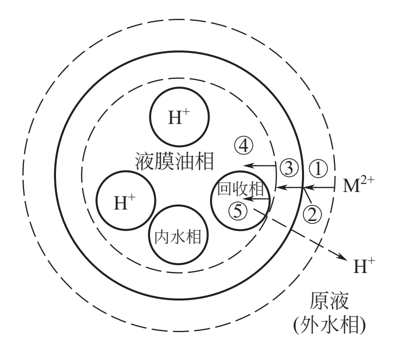


图 5-56　乳化液膜及其透过机制
①—外水相界膜的扩散；②—在外水相-液膜油相界面上的萃取反应；
③—油薄层的扩散；④—乳化相的扩散；
⑤—在液膜油相-内水相界面上的反萃取反应

② 支撑液膜　图 5-57(b) 是典型的支撑液膜透过机制示意图，这里描绘的是中空丝内原液相的溶质 M^{2+} 向中空丝外侧的回收相传递时的透过模型。此时溶质的透过阻力等于：①原液相边界层扩散，②在膜内壁面的反应，③液膜中络合物的扩散，④在膜外壁面的反应，⑤在回收相的边界层扩散等各部阻力之和。其中①可由理论计算求得，②及④可由反应机理和正、逆反应速率推算，③则可根据络合物的扩散系数、膜的厚度、折射率及空隙率等值确定。⑤的扩散阻力由于很小，通常可忽略不计。

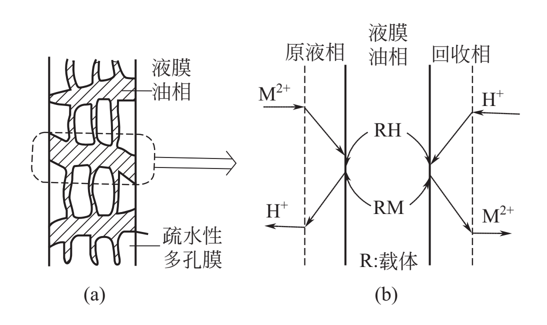


图 5-57　支撑液膜及其透过机制

(3) 液膜的应用

① 金属的分离　采用液膜法进行金属分离的应用领域，原先主要是湿法冶金（包括铬、汞、镉、铜、铬、镍和钴等重金属）和废水处理方面。随着液膜技术的提高，进一步扩大了分离对象，正逐步向稀土类、金、铂等贵金属及钚、铼等的分离发展。

不少学者正在悉心开发可达到更高分离程度的液膜法，复合支撑液膜就是其中的一种。如图 5-58 所示的钴-镍分离实例，其复合支撑液膜是一种让含浸着不同载体的两种支撑液膜介于水溶液之间交替排列的体系。只要是载体和溶液组成选择得恰当，将取得比一种支撑液膜更好的分离效果。当使 1 室的溶液中含有 Co（Ⅱ）0.01mol/L 和 Ni（Ⅱ）0.01mol/L 并进行实验时，各室（1～3 室）的溶液中 Co（Ⅱ）和 Ni（Ⅱ）的浓度随时间的变化如图 5-59 所示，1 室的 Co（Ⅱ）几乎可透过所有 3 个室，而 Ni（Ⅱ）却几乎都透不过，所以二者可被很好的分离。此时，在膜 A 处是根据式(5-31) 的界面反应；在膜 B 处是根据式(5-32) 的界面反应使金

属得以透过，这主要是利用了Co（Ⅱ）与Ni（Ⅱ）载体之间反应性之差进行的（表5-32）。

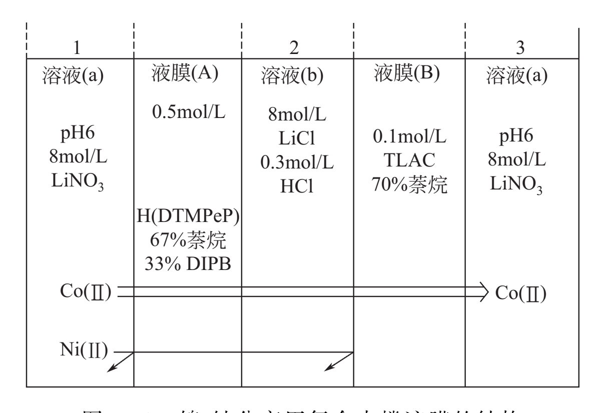


图5-58 镍-钴分离用复合支撑液膜的结构

H(DTMPeP)—双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸；

TLAC—氯化三[十二烷基]铵；

DIPB—二异丙苯

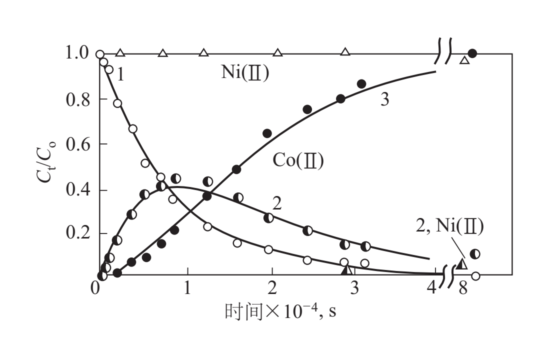


图5-59 在复合支撑液膜的各室溶液中Co(Ⅱ)和Ni(Ⅱ)浓度随时间的变化

1室中的初始浓度为[Co]=[Ni]=0.01mol/L；

C_0—时间等于零时的浓度；C_t—时间等t时的浓度

$$\left.\begin{array}{l} M^{2+}+n\,\overline{(HX)_2}\xrightarrow{\text{萃取}}\overline{M(HX_2)_2(HX)_{2n-4}}+2H^+ \\ \overline{M(HX_2)_2(HX)_{2n-4}}+4Cl^-+2H^+\xrightarrow{\text{反萃取}}MCl_4^{2-}+n\,\overline{(HX)_2} \end{array}\right\} \quad (5\text{-}31)$$

$$\left.\begin{array}{l} MCl_4^{2-}+2\,\overline{TLAHCl}\xrightarrow{\text{萃取}}\overline{(TLAH)_2MCl_4}+2Cl^- \\ \overline{(TLAH)_2MCl_4}+2OH^-\xrightarrow{\text{反萃取}}2H_2O+4Cl^-+M^{2+} \end{array}\right\} \quad (5\text{-}32)$$

M——金属离子。

表5-32 以复合支撑液膜分离Co-Ni

溶液和膜的排列组合	伴随Co回收($C[Co^{2+}]/[Co^{2+}]_0=0.990$)中Ni的存在量$[Ni^{2+}]/[Ni^{2+}]_0$
ⓐ—(A)—ⓑ	2.50×10^{-2}
ⓐ—(A)—ⓑ—(B)—ⓐ	6.4×10^{-4}
ⓐ—(A)—ⓑ—(B)—ⓐ—(A)—ⓑ	1.5×10^{-5}

注：$[Co^{2+}]_0=[Ni^{2+}]_0=0.01$mol/L。

例如：当回收液的Co(Ⅱ)浓度为9.9×10^{-3}mol/L，通常若采用1种支撑液膜时，Ni(Ⅱ)的浓度为2.5×10^{-4}mol/L；然而，当以图5-58的复合支撑液膜处理时，Ni(Ⅱ)浓度将变为6.4×10^{-6}mol/L，仅为前者的1/40。

② 氨基酸的生成和分离　采用将酶固定化在内水相中的乳化液膜做酶反应器，可以进行氨基酸的生成和分离。人们在以α-酮异己酸的还原氨基化生成L-亮氨酸的过程中，采用了如图5-60所示的乳化液膜系统。在内水相中含有作为酶的亮氨酸脱氢酶（LEUDH）同甲酸脱氢酶（FDH）及被用作辅酶的NADH。液膜相的载体是甲基三烷基氯化铵（Adogen 464）。外水相的甲酸根和酮异己酸作为阴离子同载体形成配合物被带进内水相，NH_3则溶解于液膜相，向内水相渗透。在内水相经酶反应生成的L-氨基酸作为阴离子和CO_2以HCO_3^-的形式借助载体被向外水相输送。此时辅酶的NADH将被连续再生。针对此一体系，已对外水相的基质和生成物的浓度变化进行了测定。图5-61表示了搅拌槽的滞留时间为170min时的结果。

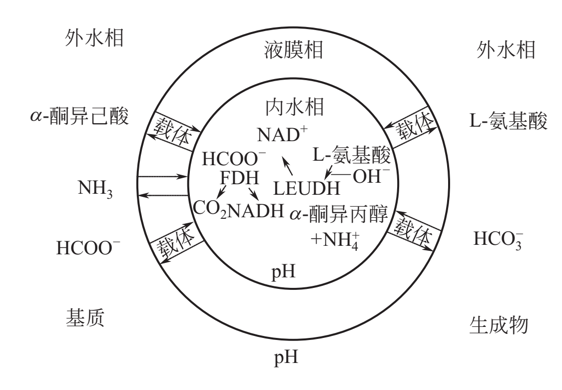


图 5-60　乳化液膜法氨基酸的生成与透过机理

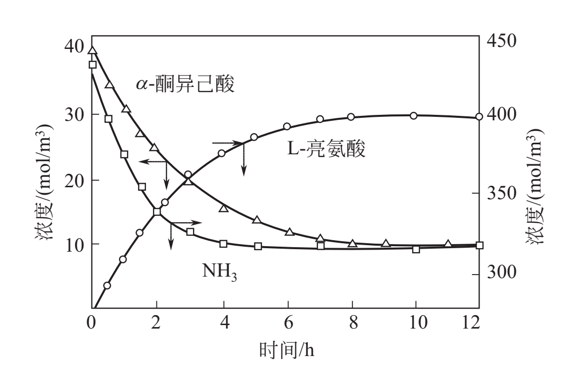


图 5-61　在连续操作中基质和生成物浓度随时间的变化（滞留时间 170min）

氨基酸的光学异构体分离是非常困难的问题。有人采用王冠醚作为载体，解决了各种氨基酸的光学异构体的分割问题，使 D-体同 L-体氨基酸的透过速度比提高到 6.0～22.7，同时使液膜的稳定性长达数月之久（见图 5-62）。

5.2.2.4　膜吸收法[32～34]

(1) 膜吸收法的原理

膜吸收法是一种具吸引力的新方法，它是膜技术与吸收过程相结合的一种新技术，能耗低、操作简单、投资省。与一般的吸收法不同，膜吸收法中，气液两相是在微孔膜表面开孔处的两相界面上相互接触，而进行物质吸收，以含 SO_2 的被吸收气体为例（参见图 5-63），吸收液与二氧化硫气体之间不直接接触，因此不会造成吸收液污染和夹带，以及吸收液的液泛。

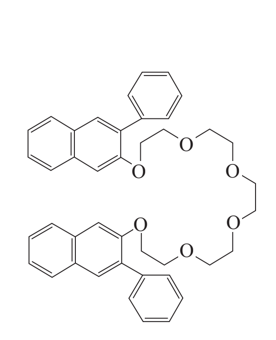


图 5-62　具有使氨基酸光学分割功能的载体：(R)-1

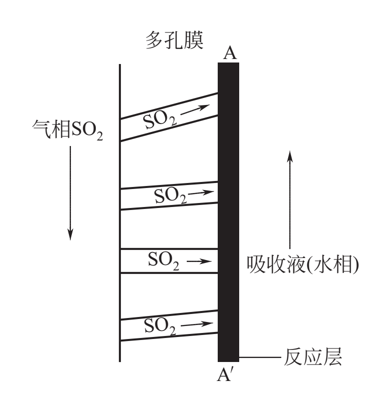


图 5-63　SO_2 在膜吸收器中的吸收过程

(2) 膜吸收法的应用

① 脱除二氧化硫

a. 引言　随着工业的发展，工业排放尾气中的二氧化硫对环境造成日益严重的污染，因此引起世界各国的关注，并都对尾气二氧化硫排放制定了严格规定，日本、美国和德国在脱硫方面进行了大量的研究工作，开发了许多种方法，膜吸收法优点明显，而且经膜吸收后，还可以从吸收液中回收硫的资源。

b. 脱除二氧化硫的反应过程　膜吸收的主要特点是利用多孔膜将气相和吸收液分开。气相和吸收液（水相）在微孔膜的开孔处的接触界面上进行吸收传质（参见图 5-63）。

二氧化硫气体通过固体多孔膜中的孔道到达气液相界面 A—A′处，SO_2 与 NaOH 吸收液

进行反应。

SO_2 与 NaOH 吸收液反应属于酸碱之间反应，反应非常迅速。反应位于靠近气液两相界面处的液相侧进行。反应产物生成后，即向液相主体扩散。由于在膜吸收器中，液相是流动的，因此液相传质阻力很小。进料气 SO_2 的速率较高，气体混合均匀。因此，气相之中传质阻力可忽略不计。

传质阻力主要在高分子固体膜上，膜的孔径和孔隙率对 SO_2 的吸收通量有一定影响。另外控制气液压差使吸收反应在气液界面的液体侧进行，这样产物能迅速移走。

c. 装置与流程

膜吸收装置（脱 SO_2）如图 5-64 所示。

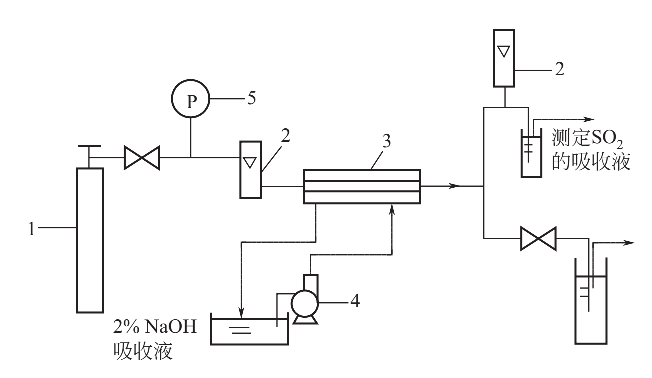


图 5-64　脱 SO_2 实验装置流程

1—SO_2 气体；2—转子流量计；3—膜吸收器；4—循环泵；5—压力表

膜吸收器是由直径 7mm，有效长度 220mm 的玻璃管内装填 10 根外径 1080μm、内径 580μm 左右的聚丙烯中空纤维膜组成。SO_2 和 N_2 的混合气体在气体钢瓶中配制。SO_2 的浓度为 44.6～89.2mol/m^3。进料气流量用针形调节阀控制，进气和尾气中的 SO_2 浓度用碘量法分析。

d. 膜吸收的运行结果

（a）吸收液的选择　表 5-33 列出了在相同的操作工艺条件下，不同吸收液与纯水、质量分数为 2% NaOH 水溶液、质量分数为 2%柠檬酸钠水溶液对 SO_2 脱除率的数据。从表 5-33 可以看出，纯水的脱除率仅为 12%，2%柠檬酸钠为 62%，而 2% NaOH 作为 SO_2 的吸收液时，吸收率最好达 94%，实验获得吸收液以 2%NaOH 为最佳。因此，以 2% NaOH 为实验的吸收液。

表 5-33　不同吸收液对 SO_2 脱除率的数据

吸收种类①	进口浓度/(mol/m^3)	出口浓度/(mol/m^3)	SO_2 脱除率/%
水	55.6	48.9	12
2%柠檬酸钠	45	16.9	62
2%NaOH	45	2.7	94

① 以质量分数表示。

注：$p_{气}$=25kPa；$V_{气}$=0.14m^3/h；$p_{液}$=10～12kPa；$V_{液}$=2.2～2.4mL/s。

（b）进料气速率对二氧化硫脱除率的影响　由图 5-65 可见，随着进料气速的增大，二氧化硫的脱除率逐渐降低。其原因为当反应膜表面积一定时，进料气流速率加快，SO_2 还未达到 NaOH 液面就随气流带走了。因此，SO_2 气流速率小，脱除率高。考虑到组件的处理能力，

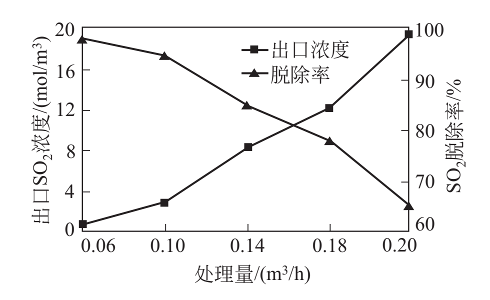


图 5-65　SO_2 脱除率和出口浓度随原料流量的变化

条件：$p_{气}=25kPa$；$V_{气}=0.14m^3/h$；$p_{液}=9\sim11kPa$；$V_{液}=2.7mL/s$；原料气的浓度为 $55.63mol/m^3$

应选择适当的气流速率，结果选用 $0.14m^3/h$ 为进气速率。

(c) 吸收液操作压力对二氧化硫脱除率的影响　表 5-34 列出了吸收液操作压力变化对二氧化硫脱除率的影响。从表可以看出，在气相压力一定时，液体的操作压力为 11～12kPa 时，二氧化硫脱除率较高。由于液相操作压力与液相流动状态有关，当压力高时，吸收液流速加快。液相流动加快时，使二氧化硫与氢氧化钠的生成物从反应界面处带走快，从而提高二氧化硫脱除率。

表 5-34　不同压力下吸收液脱除 SO_2 的数据

液体操作压力/kPa	出口 SO_2 浓度/(mol/m^3)	SO_2 脱除率/%	液体操作压力/kPa	出口 SO_2 浓度/(mol/m^3)	SO_2 脱除率/%
8～9	1.07	81	10～11	8.48	84.7
9～10	8.3	85	11～12	5.76	90

注：$p_{气}=25kPa$；$V_{气}=0.14m^3/h$；$V_{液}=1.67mL/s$；原料气浓度为 $55.63mol/m^3$。

(d) 膜吸收器的稳定性　表 5-35 列出了膜吸收器脱除 SO_2 随操作时间变化的情况。膜吸收器达到稳定操作后，SO_2 的脱除率基本不变。

表 5-35　膜吸收器脱除 SO_2 随操作时间的变化情况

t/h	出口 SO_2 浓度/(mol/m^3)	SO_2 脱除率/%	t/h	出口 SO_2 浓度/(mol/m^3)	SO_2 脱除率/%
1	13.1	76	润湿后	5.76	89.6
2	10.9	80	22	7.14	87
4	8.3	85			

注：$p_{气}=25kPa$；$V_{气}=0.14m^3/h$；$p_{液}=10\sim12kPa$；$V_{液}=1.67mL/s$；原料气浓度为 $55.63mol/m^3$。

膜吸收器的稳定性和重复性如图 5-66 所示。

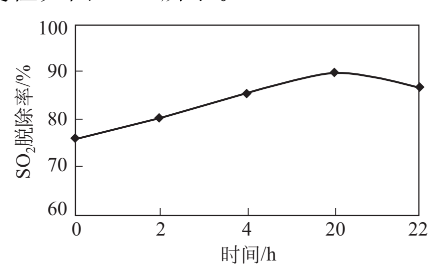


图 5-66　膜吸收器的稳定性

条件：$p_{气}=25kPa$；$V_{气}=0.14m^3/h$；$p_{液}=9\sim12kPa$；$V_{液}=2.7mL/s$；原料气的浓度为 $55.63mol/m^3$

在进气浓度为 $56mol/m^3$，吸收液浓度为 2%NaOH 水溶液时，操作达到稳定状态后，经

22h 的实验，SO_2 的脱除率基本保持不变。表 5-36 列出了两个相同吸收器的重复实验数据，在相同操作条件下，SO_2 的脱除率基本重复。因此可以说，膜吸收器能够稳定重复操作，具备工业化的基础。

表 5-36　重复实验数据

处理量 /(m^3/h)	SO_2 脱除率（膜吸收器Ⅰ）/%	SO_2 脱除率（膜吸收器Ⅱ）/%	处理量 /(m^3/h)	SO_2 脱除率（膜吸收器Ⅰ）/%	SO_2 脱除率（膜吸收器Ⅱ）/%
0.06	98	98	0.18	78	—
0.10	95	96	0.20	65	—
0.14	94	93			

注：$p_{气}$=25kPa；$V_{气}$=0.14m^3/h；$p_{液}$=10～22kPa；$V_{液}$=1.67mL/s；原料气浓度为 55.63mol/m^3。

实验结果表明：膜吸收器脱除 SO_2 是一种膜技术与吸收过程相结合的新技术，降低进料气体的流速或提高吸收液的流速，有利于 SO_2 脱除率的提高，膜吸收器可稳定操作，具备了实现工业化操作的基础。

② 分离二氧化碳-氮气混合气

a. 引言　膜法分离 CO_2 气体是一种节能、环保的新技术。在现有的膜法气体分离技术中，与 CO_2 分离相关的主要有以下三种：致密固体膜技术；液膜技术：采用微孔膜的液体吸收-气体吹扫杂化过程的膜接触器技术。为开发高效率、大通量的膜法 CO_2 混合气分离技术，陈炜等在膜分离技术与化学吸收法相耦合的基础上，以 NaOH、单乙醇胺（MEA）、二乙醇胺（DEA）、水溶液为吸收剂，研究了疏水性聚丙烯中空纤维微孔膜（HFPPM）接触器吸收 CO_2-N_2 混合气中 CO_2 的行为。

b. 实验部分

（a）中空纤维微孔膜接触器

膜接触器有效尺寸为 $D_{内}$ L=60mm×200mm，内装 4000 根 HFPPM，HFPPM 的尺寸为 $D_{内}$=308μm，$D_{外}$=350μm，膜的总面积为 0.8m^2。若无特殊说明则用透气率为 9.0×10^{-2} cm^3/(cm^2·s·cmHg) 的膜组件。分别采用气体流经 HFPPM 与壳体之间空隙的壳流程［图 5-67(a)］和气体流经 HFPPM 内腔的腔流程［图 5-67(b)］两种模式（若无说明皆指腔流程）研究了 CO_2 的吸收行为。

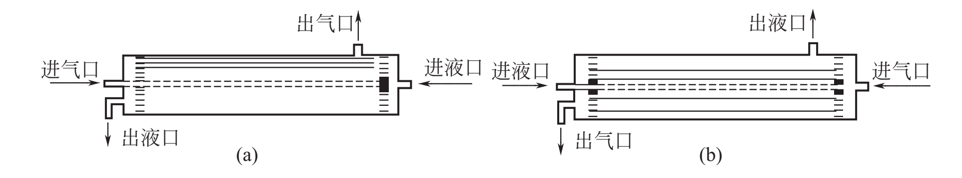


图 5-67　流程示意

（b）实验流程

实验流程图如图 5-67、图 5-68 所示。

（c）数据计算方法

$$CO_2\ 的脱除率\ \eta_{CO_2}=[(V_{in}-V_{out})/V_{in}]\times 100\%$$

$$总传质系数平均值\ K=V_g(N\pi DL)^{-1}\ln(c_{in}/c_{out})$$

式中　V_g——气体流速；

N——组件内 HFPPM 的根数；

D——HFPPM 的内径；

L——组件内 HFPPM 的有效长度；

c_{in}、c_{out}——进、出气中 CO_2 的浓度。

$$传质速率\ R=(V_{in}-V_{out})/(0.0224A)$$

式中　A——组件内有效膜面积，m^2。

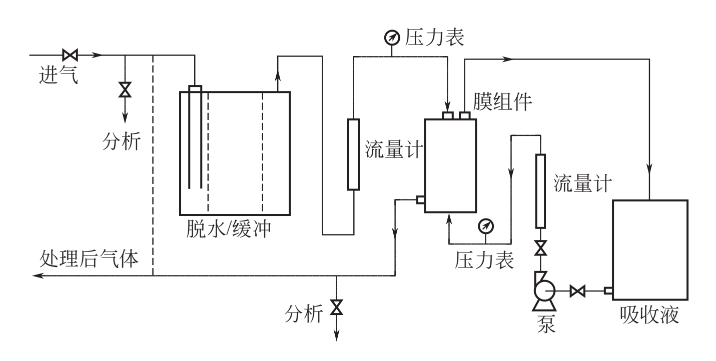


图 5-68　微孔膜吸收分离二氧化碳混合气的装置

c. 结论　实验结果表明：

(a) 聚丙烯中空纤维微孔膜接触器分离混合气中 CO_2 时，CO_2 的脱除效率随混合气中 CO_2 浓度减小、吸收剂浓度和流速增大而提高；

(b) 三种吸收剂对 CO_2 吸收效果为 MEA＞NaOH＞DEA；

(c) 相同条件下，腔流程对 CO_2 吸收效果明显优于壳流程，透气率大的组件吸收效果好；

(d) 混合气、吸收剂的浓度和流速影响 CO_2 吸收的总传质系数 K，在较高吸收剂浓度下，K 随吸收剂和混合气流速的提高而提高，液相吸收剂中的传质过程对 CO_2 的传质系数有重要影响。

5.2.3　电驱动膜过程

5.2.3.1　电渗析[4,35～40]

电渗析技术是 20 世纪 50 年代发展起来的一项水处理新技术。它与反渗透、超过滤技术等统称为膜分离技术。电渗析装置操作简便，运行可靠，效率高，占地面积小，适合于规模不等的工业水处理，因而在国民经济和国防工业等领域中的应用范围正不断扩大。

(1) 离子交换膜

离子交换膜又称离子选择性透过膜或半透膜。它是电渗析器的关键部件。所以，膜科学技术的发展对电渗析技术的发展具有决定性意义。

① 对离子交换膜的性能要求

a. 离子选择透过性要大　这是衡量离子交换膜优劣的主要指标。当溶液的浓度增高时，膜的选择透过性则下降，因此，在浓度高的溶液中，膜的选择透过性是一个重要因素。

b. 离子的反扩散速度要小　由于电渗析过程的进行，将导致浓室与淡室之间的浓度差增大，这样离子就会由浓室向淡室扩散。这与正常电渗析过程相反，所以称之为反扩散。反扩散速度随着浓度差的增大而加快，但膜的选择透过性越高，反扩散速度就越小。

c. 具有较低的渗水性　在电渗析过程中只希望离子迁移速度高，因为只有这样才能达到浓缩与淡化的目的。所以为使电渗析有效的进行，膜的渗水性应尽量小。

d. 具有较低的膜电阻　在电渗析器中，膜电阻应小于溶液的电阻。如果膜的电阻太大，

在电渗析器中，膜本身所引起的电压降就很大，这不利于最佳电流条件，电渗析器效率将会下降。

e. 膜的物理强度要高　为使离子交换膜在一定的压力和拉力下不发生变形或裂纹，膜必须具有一定的强度和韧性。

f. 膜的结构要均匀　能耐一定温度，并具有良好的化学稳定性和辐射稳定性，膜的结构必须均匀以保证在长期使用中，不致局部出现问题。

g. 膜应当是廉价的　这一点虽不属于技术指标，但它对膜的应用和推广具有相当重要的作用。

② 离子交换膜的分类和制备方法　根据膜中活性基团分布的均一程度，离子交换膜大体上可以分为异相膜、均相膜及半均相膜等几类；若根据在膜本体上的不同电性能，又可分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两大类。

阳膜的活性基团主要是磺酸、膦酸和羧酸基团。阴膜的活性基团则为叔胺、仲胺等。

就制膜的高分子材料而言，近些年来最常用的是聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等的苯乙烯接枝高聚物离子交换膜。

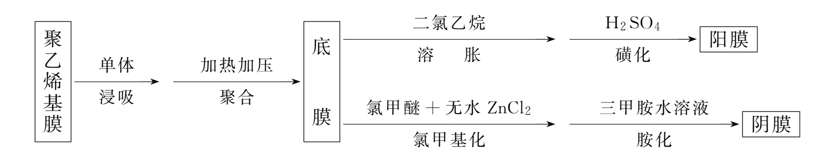
下面简要介绍一下几种离子交换膜的制备方法。

a. 异相离子交换膜　异相离子交换膜的工艺流程如下：

聚乙烯粒 → 塑化聚乙烯膜 —加合成橡胶离子交换树脂粉等反复混炼→ 拉片 —尼龙网布覆盖热压→ 异相离子交换膜

具体操作方法是：先将黏合剂聚乙烯（高压，20%～25%）在辊压机中加热混炼，至完全塑化为止，随即加入合成橡胶5%，进行机械接枝，待混合均匀后，加入润滑剂（如硬脂酸钙），最后加入阳（或阴）树脂粉（约250目），反复混炼均匀，调节辊距约0.4mm再进行间断（或连续）拉片，拉出片后备用，另用尼龙网布覆盖在膜的两面，在油压机上加热（140℃左右），加压［4.903～9.807MPa（50～100kg/cm^2）］半小时至1小时，冷却出料即得离子交换膜。若为连续方式，可在拉片的同时覆盖网布，该膜可以干态保存。为了便于区别阴膜和阳膜，在制膜时可加入一些颜料。阴膜为淡蓝色，阳膜为米黄色。

b. 均相离子交换膜。均相离子交换膜的电化学性能较好。下面举的例子不仅可用于脱盐方面，并可酌情在特殊场合下使用。如用聚乙烯-苯乙烯浸吸接枝法制备均相离子交换膜，其工艺流程如下所示：



具体操作方法如下：取厚度为0.25mm的高压聚乙烯薄膜数张，浸于事先配制的单体中。阳膜所用单体比为苯乙烯∶二乙烯苯＝100∶3（质量比），阴膜则为100∶1。在单体中加入少量引发剂（二异丁腈）和透平油，逐步升温至60℃，约需1h，保温45min，挤出多余的单体，再用热水冲洗，在压机中进行固化，于65～75℃下保温7h后即可逐张剥离，制得底膜。

制备阳膜时，将底膜先在38～40℃下于二氯乙烷中溶胀2h（或于常温下过夜），抽除溶胀剂，再用硫酸（93%）于78～80℃下磺化8h，然后用稀硫酸逐步稀释、水洗、加入1mol/L的NaOH溶液，水洗至中性，即得磺酸钠型阳膜。

制备阴膜时，先将底膜浸入氯甲醚和无水氯化锌（质量比为100∶20）中，其次逐渐升温

至50℃并保温约9h，冷却后放出残液，再经多次水洗、风干，然后用三甲胺水溶液（30%）于室温下胺化，经水洗后浸入1mol/L HCl中，洗至中性则得季胺型阴膜。如果对氯甲基化的膜用吡啶水溶液胺化，则得吡啶季胺型阴膜。

异相膜与均相膜性能的对比参见表5-37。

表5-37　均相膜与异相膜的性能比较

性　能	均　相　膜	异　相　膜	性　能	均　相　膜	异　相　膜
各部分性质	相同（都是由树脂组成）	不同（除树脂外还有黏合剂）	耐温性	好（可达50～65℃）	差（低于40℃）
			机械强度	小（改进后大为提高）	大（指有网膜）
孔隙率	小	大（易渗漏）	制作难易程度	较复杂	简单
厚度	小	大	制作成本	低	高
膜电阻	小	大			

c. 半均相离子交换膜　半均相离子交换膜从宏观来看是一种均匀一致的整体结构，成膜的高分子化合物与具有离子交换特性的高分子化合物十分紧密地结合为一体，但都不是化学键结合。从微观来看，应属于异相膜范畴，习惯上也可将此膜看作是均相离子交换膜。

除上述三种离子交换膜以外，在电渗析器中还应配置一部分特殊膜，例如，电极室保护膜、抗有机物污染膜和防极化膜等。

（2）电渗析的基本原理

电渗析器是由许多只允许阳离子通过的阳离子交换膜K和只允许阴离子通过的阴离子交换膜A组成的（如图5-69所示），这两种交换膜交替地平行排列在两正负电极板之间。最初，在所有隔室内，阳离子与阴离子的浓度都均匀一致，且成电的平衡状态。

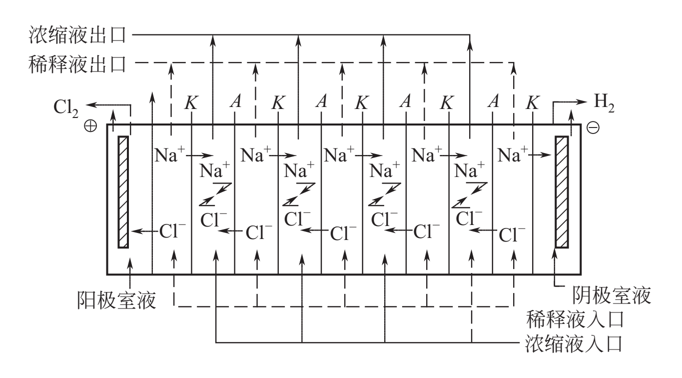


图5-69　电渗析原理

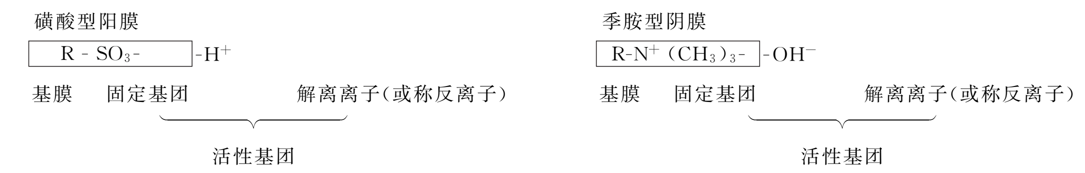
当加上电压以后，在直流电场的作用下，淡室中的全部阳离子趋向阴极，在通过阳膜之后，被浓室的阴膜所阻挡，留在浓室中；而淡室中的全部阴离子趋向阳极，在通过阴膜之后，被浓室的阴膜所阻挡，也被留在浓室中。于是淡室中的电解质浓度逐渐下降、而浓室中的电解质浓度则逐渐上升。以NaCl为例，当NaCl溶液进入淡室之后，Na^+则通过阳膜进入右侧浓室；而Cl^-则通过阴膜进入左侧浓室。如此，淡室中的盐水逐渐变淡，而浓室中的盐水则逐渐变浓。

离子交换膜为什么具有选择透过性呢？离子交换膜是一种由高分子材料制成的具有离子交换基团的薄膜。之所以具有选择透过性，主要是由于膜上孔隙和膜上离子基团的作用。

膜上孔隙的作用是，在膜的高分子键之间有一足够大的孔隙，以容纳离子的进出和通过。这一些孔隙从正面看是直径为几十埃（Å）到几百埃的微孔；从膜侧面看，是一根根曲曲弯弯

的通道。由于通道是迂回曲折的，所以其长度要比膜的厚度大得多。这就是离子通过膜的大门和通道，水中离子就是在这一些迂回曲折的通道中作电迁移运动，由膜的一侧进入另一侧的。

膜上离子基团的作用是，在膜的高分子链上，连接着一些可以发生解离作用的活性基团。凡是在高分子链上连接的是酸性活性基团（例如—SO_3H）的膜，称之为阳膜；凡是在高分子链上连接的是碱性活性基团（例如—NCH_3OH）的膜，称之为阴膜。例如，在一般水处理中常用的磺酸型阳膜和季铵型阴膜的结构如下：



在水溶液中，膜上的活性基团会发生解离作用，解离所产生的解离离子（或称反离子，如阳膜上解离出来的 H^+ 和阴膜上解离出来的 OH^-）就进入溶液。于是，在膜上就留下了带有一定电荷的固定基团。存在于膜微细孔隙中的带一定电荷的固定基团，好比在一条狭长的通道中设立的一个个关卡或“警卫”，以鉴别和选择通过的离子。阳膜上留下的是带负电荷的基团，构成了强烈的负电场。在外加直流电场的作用下，根据异性相吸的原理，溶液中带正电荷的阳离子就可被它吸引、传递而通过微孔进入膜的另一侧，而带负电荷的阴离子则受到排斥；相反，阴膜微孔中留下的是带正电荷的基团，构成了强烈的正电场，也是在外加直流电场的作用下，溶液中带负电荷的阴离子可以被它吸引、传递、透过，而阳离子则受到排斥（参见图 5-70）。这就是离子交换膜具有选择透过性的主要原因。

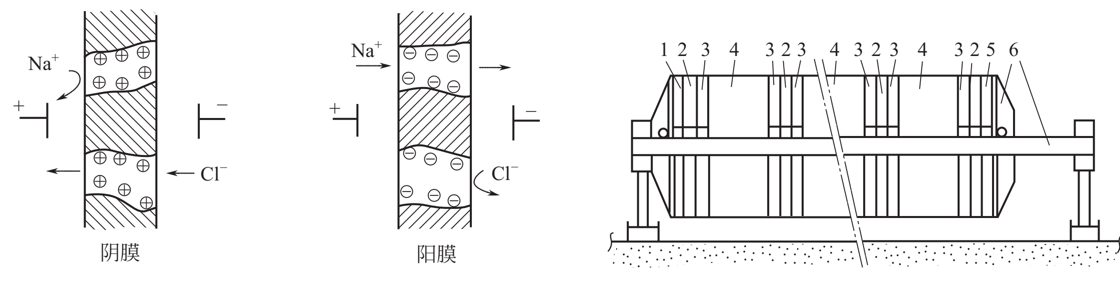


图 5-70　离子交换膜功能

图 5-71　立式电渗析器侧面

1—阳极室；2—导水板；3—压紧框；4—膜堆；5—阴极室；6—压滤机式锁紧装置

由上述讨论可知，离子交换膜的作用并不是起离子交换的作用，而是起离子选择透过的作用。所以更确切地说，应称之为“离子选择透过膜”。

在电渗析过程中，能量主要消耗于克服电流通过时所受的阻力和电极反应两方面。电极反应虽然不能产生淡水，但为使电流不断通过电渗析器，电极反应是不可避免的。为了降低这部分反应所消耗的能量，在实际应用中可采用装有成百对阴、阳离子交换膜的多层式电渗析器。

（3）电渗析器

电渗析器主要由浓、淡水室隔板、离子交换膜、极水隔板、电极以及锁紧装置等组装而成。它们以浓、淡水室隔板和阴、阳离子交换膜交替排列，如图 5-71 所示。由此构成的浓室和淡室称为膜堆，它是电渗析器的主体。在膜堆两端分别设阳极、阳极室和阴极、阴极室，称之为极区。将膜堆和极区按要求顺序锁紧即组成电渗析器，其内部结构如图 5-72 所示。

① 隔板　包括隔板框和隔板网（各类形式），其作用是支撑膜，以使两张膜之间保持一定

间隔，同时也起着均匀布水的作用。

② 离子交换膜　是电渗析器的心脏部件，使用前需要经过充分浸泡，然后剪裁和打孔。电渗析停止运行时，必须充满溶液，以防变质变形。膜的费用一般占电渗析总成本的40%。

③ 极水板框　阴、阳极水板框分别位于阴、阳极的内侧，从而构成阴极室和阳极室。

④ 电极　在电渗析过程中，电极上将产生化学反应，其中阳极上将产生氧气和氯气，所以必须选择耐腐蚀的电极材料。常用的阳极材料有石墨、磁性氧化铁、镀铂的钛、不锈钢等；阴极材料有铁、石墨、不锈钢等。

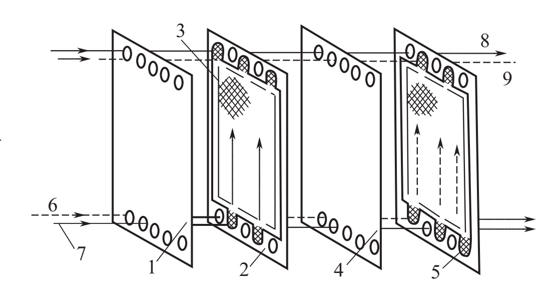


图 5-72　电渗析器的内部结构

1—阴膜；2—浓水隔板框；3—隔板网；4—阳膜；5—淡水隔板框；6、9—淡水进出方向；7、8—浓水进出方向

电渗析器的辅助设备有整流器、水泵、过滤器、水箱、流量计等。

电渗析装置的工艺流程往往采用不同数量的级和段连接。一般每个淡化器称为一级（或把每对电极之间的膜堆称为一级），每一级中凡用倒向隔板分开的膜堆，则称为一段。级与段数增多，可使总流程加长，取得较高的脱盐率。

（4）电渗析给水处理的主要特点

与离子交换水处理相比较，电渗析水处理具有以下优点：

① 能量消耗少　电渗析器在运行中，不发生相的变化，只是用电能来迁移水中已解离的离子。它耗用的电能一般与水中的含盐量成正比。对含盐量为4000～5000mg/L以下的苦咸水的淡化，电渗析水处理法是耗能少、较经济的技术（包括水泵的动力耗电在内，耗电量为每吨水6.5kW·h）。

② 药剂耗量少，环境污染小　在采用离子交换法水处理时，当交换树脂失效后，需用大量酸、碱进行再生，水洗时有大量废酸、碱排放，而以电渗析水处理时，仅酸洗时需用少量酸。

③ 设备简单，操作方便　电渗析器是用塑料隔板与离子交换膜及电极板组装而成的，它的主体与配套设备都比较简单；膜和隔板都是高分子材料制成的，因此，抗化学污染和抗腐蚀性能均较好。在运行时通电即可得淡水，不需要用酸、碱进行反复的再生处理。

④ 设备规模和脱盐浓度范围的适应性大　电渗析水处理设备可用于小至每天几十吨的小型生活饮用水淡化水站和大至几千吨的大、中型淡化水站。

⑤ 以电为动力、运行成本较低。

电渗析的缺点是：

① 对解离度小的盐类及不解离的物质，如水中的硅酸盐和不解离的有机物等难以去除掉；对碳酸根的迁移率较小。

② 电渗析器是由几十到几百张较薄的隔板和膜组成的。部件多，组装技术要求比较高，往往会因为组装不好而影响配水的均匀性。

③ 电渗析水处理的流程是使水流在电场中流过。当施加一定电压后，靠近膜面的滞流层中电解质的盐类含量较小。此时，水的解离度增大，易产生极化结垢和中性扰乱现象，这是电渗析水处理技术中较难掌握又必须重视的问题。

④ 电渗析器本身的耗水量比较大。虽然采取极水全部回收，以及浓水部分回收或降低浓

水进水比例等措施，但其本身的耗水量仍达 20％～40％。因此，对某些缺水地区来说，电渗析水处理技术的应用将受到一定限制。

⑤ 电渗析水处理对原水净化处理要求较高，需增加精密过滤设备。

(5) 电渗析的应用

电渗析技术目前不仅成功地应用于水处理方面，在其它方面也获得了应用。迄今，电渗析已工业化应用的主要有：海水及苦咸水淡化，放射性废水处理，海水浓缩制盐，牛奶及乳清脱盐，医药制造，血清、疫苗精制，稀溶液中的羧酸回收及丙烯腈的电解还原等。

电渗析技术还为革新工艺、水资源的综合利用和治理污水、消灭公害等展示了广阔的应用前景。它同反渗透等膜过程相比，无论在制膜技术上还是在应用方面都较为成熟。

① 化肥厂的水处理　山东省茌平化肥厂是 1970 年建成投产的年产 3000t 合成氨的小氮肥厂。几十年来，几经扩建改造，形成了现在年产 30000t 合成氨的生产能力。随着生产规模的不断扩大，对水的需求量越来越大，对水质的要求也越来越高。以往采用的是石灰、钠离子交换老工艺。水的质量经常超标，严重威胁着生产的正常运行。为了彻底改变这种被动局面，对原有水处理工艺及设备进行了技术改造。

a. 工艺流程　该厂地处鲁西平原，用水取自地下水，水质情况见表 5-38。经过考察和论证，确定采用电渗析-钠离子交换联合工艺流程，如图 5-73 所示，采用的主要设备参见表 5-39。

表 5-38　原水水质分析化验结果

项　目	含　量	项　目	含　量	项　目	含　量	项　目	含　量
K^+	0.28mg/L	Cl^-	195.62mg/L	Fe	＜0.04mg/L	总硬度	23.2 德国度
Na^+	297.00mg/L	SO_4^{2-}	295.38mg/L	SiO_2	19.00mg/L	TDS	1459.08mg/L
Ca^{2+}	69.64mg/L	HOO_3^-	523.25mg/L	pH	7.34mg/L		
Mg^{2+}	58.33mg/L	总碱度	24.09meq/L				

注：表中结果为深井水和浅井水的平均值。

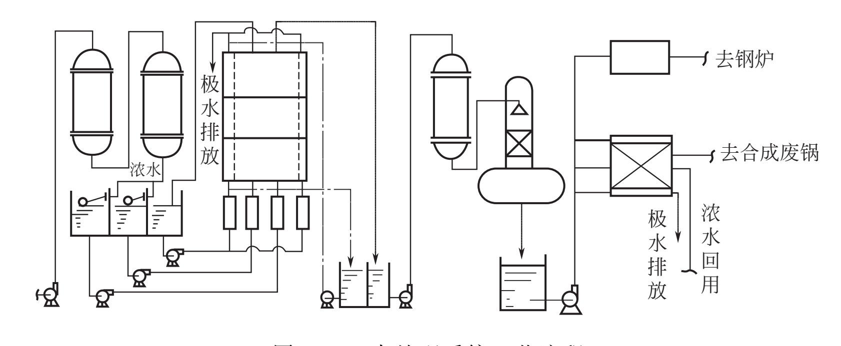


图 5-73　水处理系统工艺流程

电渗析器设计指标为：处理量＝1200t/d；除盐率＝70％；水回收率＝60％～70％。

电渗析器选用国家海洋局杭州水处理中心研制的 800mm×1600mm 大容量设备 6 台，组成两个系列，每个系列都是三级三段串联运行，产水 25t/h，两系列合计产水量为 1200t/d。

b. 设备投资及运行成本　整套设备新增固定资产 97.6 万元，其中基建投资 26 万元。设备运行成本按目前正常生产需用水量 32t/h，全年运行 330 天计算：

(a)电耗　电渗析本体直流耗电每吨水 0.27kW·h，电渗析水泵动力耗电 0.43kW·h/t，则运行一年总电耗为：(0.27＋0.43)×32×24×330＝177408kW·h/a

按电价 0.25 元/(kW·h) 计，则电耗成本为 4.44 万元/年。

表 5-39 主要设备一览表

名　称	规格型号	数　量	备　注
机械过滤器	D2500×3000	2台	两系列
精密过滤器	D600×2000	3台	
电渗析器	DKD-a1型　800×1600	6台	
可控硅整流器	40A/230V	2台	
可控硅整流器	2×20A/200V	2台	
电渗析器	DKD-b1型　400×1600	1台	
可控硅整流器	2×15A/200	1台	
水泵	IS80-65-160型	6台	
耐腐蚀水泵	MF50-40-160型	1台	
配套水池	总计约 $300m^3$	5个	
转子流量计	LZB-80　LZB-100	8台	

(b) 设备耗酸成本平均 0.016 元/吨，耗酸成本为 0.4 万元/年。

(c) 设备折旧费按总投资的 7%，维修费按总投资的 2.5%计，则设备的折旧费维修费为 9.27 万元/年。

(d) 设备管理人工资费为 1.73 万元/年。

综上数项电渗析全年运行总费用合计约 15.84 万元。生产每吨淡水成本：

$$158400\div(32\times24\times330)=0.625\text{ 元/吨。}$$

c. 经济效益

(a) 钠离子交换器用电渗析产水作为进水，其再生周期由原来的 8h 延长至现在的 5～7d，再生耗盐量由改造前 45t/m 降至目前的 4～5t/m，按 300.00 元/吨计算，每年节约用盐成本：

$$(45-5)\times300\div30\times330\times10^{-4}=13.2\text{ 万元/年}$$

原工艺耗石灰 25t/m 以上，新工艺不再使用石灰，按 80.00 元/吨计算，每年节约石灰成本 2.2 万元。

(b) 由于电渗析的除盐除硬、脱氯脱碱等作用，电渗析-离子交换联合工艺供给锅炉的水质明显提高，使得炉内水质得到彻底改善，锅炉水的排污量从改造前的 25%以上降至目前的 5%以下，以目前生产用蒸汽 16t/h 计，每小时减少排污量 4.45t。按锅炉进水温度 20℃，排污水温度 160℃，锅炉效率为 70%，污水比热容 1kcal/kg，煤的燃烧热取 5000kcal/kg 计，则每天由于降低排污水量而节约的燃烧煤为：

$$\frac{4.45\times24\times(160-20)\times1}{5000\times0.7}t=4.27t$$

按煤 150 元/t 计，全年可节约燃煤成本 21.14 万元。

(c) 采用电渗析-离子交换工艺后，原工艺中动力泵就不再使用，这样节约用电 38.6kW·h。

按每度电 0.25 元计，每年节约动力电成本为：

$$38.6\times0.25\times24\times330\times10^{-4}\text{ 万元}=7.64\text{ 万元}$$

(d) 排污减少供水约 5×10^5～6×10^5 t/a，折价 4 万元。

以上几项总效益为 48.18 万元/年。

将改造部分运行费用 15.84 万元/吨从总成本中扣除，则可净节约资金 32.24 万元/年，按年产 3 万吨合成氨，12 万吨碳铵计，则合成氨成本下降 2.69 元/吨。淡水成本下降 1.27 元/吨。

(e) 新工艺中离子交换器再生用食盐量的大大减小和不再使用石灰，明显地减轻了环境污染。

由于软化水水质好，生产稳定，减少了设备事故的发生，使生产处于稳定运行状态，提高了设备的生产能力。设备改造前，1992 年全年产合成氨 2.1 万吨，1992 年底完成技术改造，1993 年全年产合成氨近 2.9 万吨，1994 年突破年产 3 万吨大关。产量明显提高，与新工艺提供优质软化水保证了生产设备的稳定运行是分不开的。

② 由糠醛废水中回收乙酸　以秸秆为原料生产糠醛，除得到糠醛外，还有副产物乙酸。糠醛初馏塔底的废水约含 1%～2.5% 乙酸。年产 1000t 的糠醛厂，排含酸废水约 3 万吨。目前，多数工厂对乙酸未加回收，而随废水排放，既污染环境，又浪费资源。因此，从低浓度废水中回收乙酸很有意义。

这种糠醛废水若直接用共沸蒸馏或萃取、精馏法回收乙酸，能耗高，设备大，经济上不合算。太原工业大学采用电渗析技术，为实现乙酸的回收、废水安全排放及回用提供了途径，具有工业应用价值。

在 5 对膜组装的 200mm×400mm 电渗析器的小试基础上，又在 60～80 对膜组装的 400mm×800mm 电渗析器中进行中型放大试验，重现性良好，为工业化设计提供了依据。

图 5-74 为其工艺流程图。

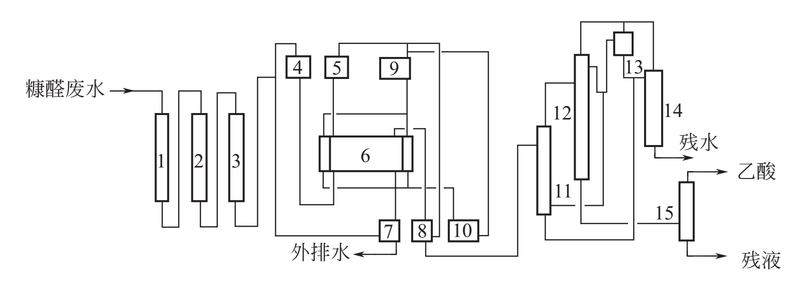


图 5-74　工艺流程

1,2,3—预处理柱；4,5—稀、浓相高位槽；6—电渗析器；7,8—稀、浓相储槽；9—极水高位槽；10—极水储槽；11—萃取塔；12—脱水塔；13—分层器；14—回收塔；15—精制塔

糠醛废水经电渗析治理后，除乙酸得到回收浓缩外，同时废水也被净化。

电渗析技术经济指标列于表 5-40，第一步恒电压操作，稀、浓相浓度范围分别为 2.43%～0.02%、9.60%～10.31%，第二步恒电流操作，稀、浓相浓度范围分别为 10.14%～5.21%，19.94%～20.64%。

表 5-40　电渗析技术经济指标

步　骤	物料流量 /(L/h)	脱酸率 /%	平均单程脱酸量 /(mmol/L)	电流效率 /%	流程长度 /m	耗电量 /(kW·h/t)
1	500	98.5	344	82.8	4.2	17.6
	600	99.0	301	84.4	4.8	15.9
	700	99.2	254	85.1	5.7	14.9
	800	97.9	226	85.7	6.4	14.2
	900	98.0	198	86.1	7.3	13.8
2	500		345	85.5	55.0	227
	600		318	86.7	58.2	208
	700		303	88.0	61.8	190
	800		291	89.0	68.5	177
	900		279	89.4	75.7	165

对以玉米芯为原料年产1000t糠醛厂，采用电渗析-萃取-精馏工艺综合治理糠醛废水，效益显著，每年可回收300t 99%工业乙酸，符合GB 1628—79标准，电渗析外排水乙酸浓度<0.02%，符合工业污水排放标准GB 8978—88，每年增加产值100万元以上，年利税总额35万元以上。

电渗析外排水回用于生产，年节约水30000～50000t。

5.2.3.2 膜电解[35～37]

膜电解与电渗析相同，它也是采用离子交换膜，而且驱动力也是电位差。然而与后者相异之处是它通常只采用一种离子交换膜，而且多以阳离子交换膜为主。

下面以膜法食盐电解制烧碱为例，对膜电解法进行说明。

当在阳、阴两电极之间放入一张阳离子交换膜并向阳极一侧供给食盐水时，送电后Na^+将被阴极吸引，按正比于离子交换膜的阳离子选择性η向阴极室电泳。在阴极室内由于存在着水被电解后生成的OH^-，Na^+便与OH^-结合而生成NaOH（参见图5-75）。与此同时，由于阴极室生成的小部分OH^-将按$1-\eta$的比例向阳极室电泳，所以还必须为中和这小部分OH^-而向阳极室输送$1-\eta$的盐酸。至于阳极室中的Cl^-由于无法通过阳离子交换膜，只好被留在阳极室内，并于阳极上失去负电荷变成Cl_2气体而由阳极释放出来。此外，在阴极室内由于水的电解，H_2气体也将被释放出来［参见式(5-33)，式(5-34)］。

$$(\text{阳极})Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^- \qquad (5\text{-}33)$$

$$(\text{阴极})H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (5\text{-}34)$$

综上可知，当向系统中每输入1F的电并加入η个NaCl和H_2O及$1-\eta$个HCl等原料时，在阳极室就会生成1个Cl_2，在阴极室就会生成1个H_2和η个NaOH。这里的η可被称为电流效率，此值是一个能左右离子交换膜法的经济性的重要因素。

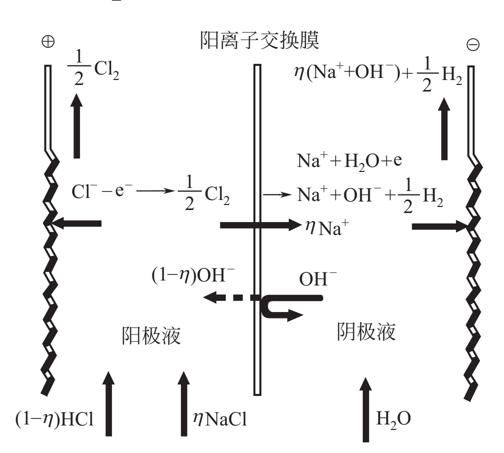


图5-75 膜法食盐电解的物料平衡

（1）膜电解用离子交换膜

为了取得较高的电流效率，必须使膜尽量最大限度地阻止OH^-的侵入。因此务必：

① 尽可能提高膜的交换容量；

② 尽可能降低膜的含水率。

为满足上面两个条件，必须优选膜的聚合物构造和离子交换基的种类。作为降低离子交换膜含水率的最有效的手段，是选用弱酸性的离子交换基。然而，由于弱酸基具有如下缺点，因此单纯以弱酸基构成的膜很难取得满意效果：

① 弱酸基的电导率差，只适用于低电流密度的运转；

② 单纯以弱酸基制成的膜，操作中会促使电压不断上升，而且因阳极液中的ClO_3^-递增，导致阳极寿命缩短；

③ 电解槽拆卸和组装时，若采用磺胺膜则必须在碱性水中操作；

④ 磺胺膜易加水分解，化学稳定性差，寿命短。表5-41列示了磺酸膜、磺胺膜、羧酸膜及磺酸与羧酸的复合膜之间的性能比较。

由于单纯以强酸性磺酸基制成的膜或单纯以弱酸性羧酸基制成的膜都有缺点，后来工业上多以阳极侧采用磺酸基而阴极侧采用羧酸基的复合膜为佳。这种膜既消除了两者的不足，又保

表 5-41　离子交换膜的交换基的种类与膜性能的比较

性能＼种类	Rf-SO_3	Rf-SO_2NH_2	Rf-COO^-	Rf-COO^-/Rf-SO_3^-
交换基的酸度(pK_a)	＜1	8～9	2～3	2～3/＜1
亲水性	大	小	小	小/大
电流效率/%	＜80	约 90	＞93	＞93
电阻	小	极大	大	小
化学安定性	大	小	大	大
操作条件(pH)	＞1	＞10	＞3	＞3
HCl 中和	可	不可	不可	可
O_2/Cl_2/%	＜0.5	＞2	＞2	＜0.5
阳极寿命	长	短	短	长
电流密度	大	小	小	大
所要槽数	少	多	多	少

留了双方的优点。也就是说，由于羧酸层的存在，确保了高电流效率，同时又由于磺酸层的存在，从而使高电流密度、低电压和添加 HCl 进行运转成为可能。

（2）　膜电解用电解槽

膜电解槽是一种在阳极室与阴极室之间以离子交换膜相隔，从而利用电极反应进行各种物质的氧化、还原或合成的装置。以食盐电解槽为例，它是由以膜间隔的阳极室和阴极室组成 1 个单元（池）的多数集层并紧固在一起的压滤机式装置。一般，根据向各室给电方式的不同，可分为如图 5-76 所示的单极（monopolar）式与双极（bipolar）式两种类型。对于单极来说，各池是被并联连接，而电解槽则被串联连接；对双极式来说则相反，各池是被串联连接，而电解槽则被并联连接（参见图 5-76）。两种类型各有利弊，具体采用哪种为好，必须根据具体情况及设计要求而定。

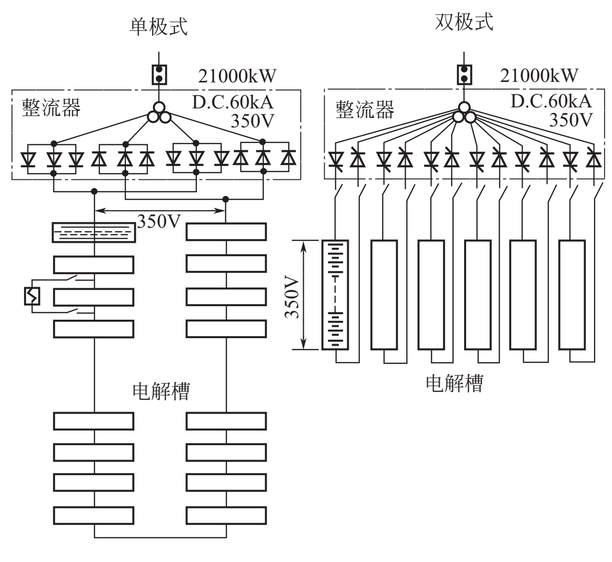


图 5-76　电解槽及池的电路

图 5-77 为日本旭化成公司采用的双极式食盐电解用金属池的构造，左为电解槽的断面图，右为电解槽的外观。

一般在电解槽设计中要重点考虑的问题有如下一些：

① 能发挥高度的电解性能；

② 容易运转和管理；

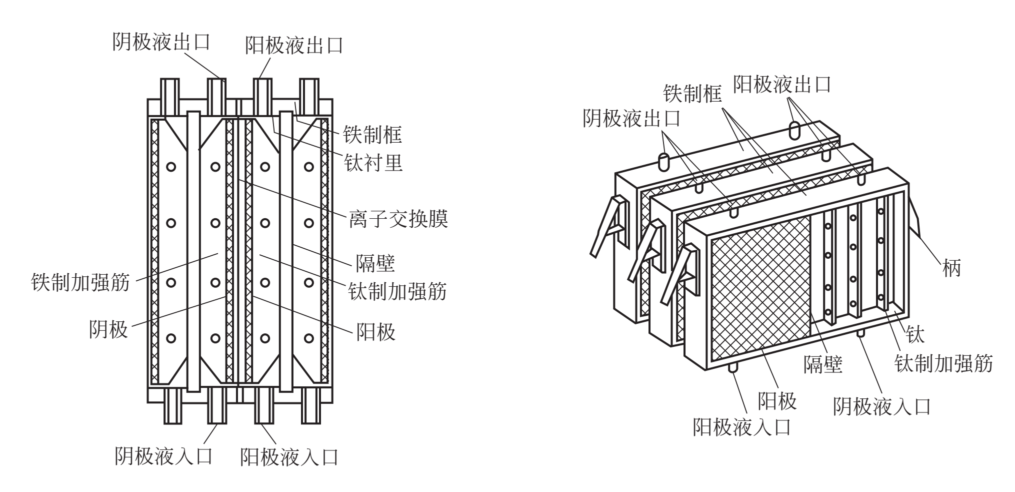


图 5-77　食盐电解用金属池的构造

③ 耐久性好；

④ 安全性高；

⑤ 电解池能批量生产，可靠性强。

（3）膜电解的流程

离子交换膜法食盐电解过程的简要流程如图 5-78 所示。

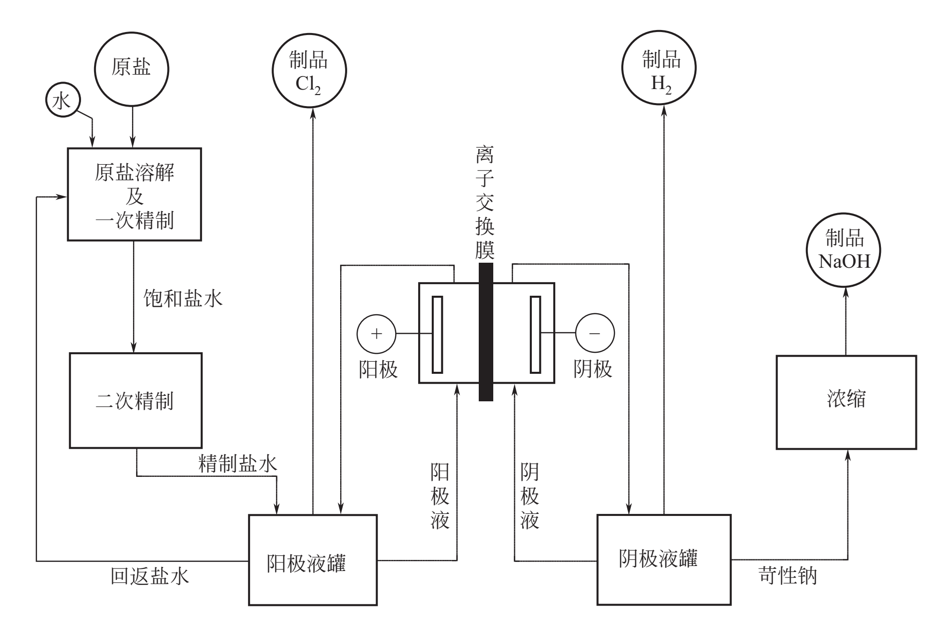


图 5-78　膜法食盐电解流程

首先将原盐溶解于由电解槽返回的盐水中，然后经一次精制工程，以常规的精制法除去 Ca、Mg 等金属或 Si、SO_4^{2-} 等，再经二次精制工程除掉残余的微量金属等。在二次精制中，一般是采用离子交换树脂。通过以上精制的食盐水根据需要再加入一定量的盐酸，就可输进电解槽中。

电解槽里的阳极液和阴极液是采取循环的方式进行电解的，循环的方式大体可被分为如下两种：

① 以泵等为动力源，令其强制循环的方式；

② 借助生成气体的浮升作用的自然循环方式。

阴极液将氢气分离后，根据需要浓缩到一定的浓度。由于所得苛性钠的纯度相当高，无须再经浓缩工程。阳极液将氯气分离后，根据需要再去除溶解氯，即作为返回盐水被送到原盐溶解工程中去。

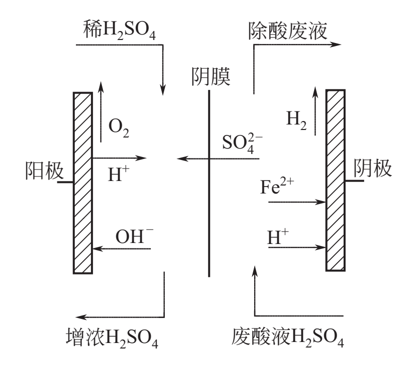


图 5-79　单阴膜电解回收酸

（4）膜电解法的应用

如上所述，采用离子交换膜的电解渗析法与传统的石棉隔膜法相比，不仅产品苛性钠的纯度较高，而且耗电量也较少。特别是高耐热性离子交换膜的出现，情况进一步改善。目前，膜电解法比易环境污染的水银电解法，不仅在经济上有利，而且还能确保无公害生产。

采用离子交换膜的电解法不只是用于盐类的电解，而且还可应用于电解离子置换、电解氧化还原及各种电解有机合成领域中。

① 膜电解法回收酸　膜电解法回收酸的原理如图 5-79 所示。

阳极和阴极之间放一张阴离子交换膜。阴极室中的硫酸根离子（SO_4^{2-}）通过阴膜进入阳极室。阳极室中的氢离子（H^+）迁向阴极，由于阴膜的阻挡不能通过，于是与硫酸根离子形成硫酸，可以回用。阴极室中的铁离子（Fe^{2+}）到阴极取得电子还原成纯铁，可用来做化学试剂。

上海硅钢片厂离子交换膜电解回收酸的试验结果见表 5-42。

表 5-42　离子交换膜电解回收酸试验

酸　液	含　量/(g/L)		酸　液	含　量/(g/L)	
	硫　酸	硫酸亚铁		硫　酸	硫酸亚铁
废酸液(阴极室进液)	10～20	约 120	稀酸液(阳极室进液)	10～30	0
除酸废液(阴极室出液)	约 1	约 10	再生硫酸(阳极室出液)	100～140	0

试验表明，硫酸和硫酸亚铁的提取率均在 90％以上，阴极得到的电解铁的纯度在 99％以上，阳极所得硫酸纯度也较高。存在的主要问题是电耗较高，解决这一问题可以采用复合膜。

② 铀的电解还原　将铀作为核燃料使用时，必须把吸收热中子而妨碍中子连锁反应的物质清除掉，即进行精制。通常，精制铀是用包括被称为干式法的高温气固相反应在内的方法进行的，但因装置腐蚀等原因，维护上存在许多问题。为了解决这些问题，日本动力炉和核燃料开发事业团开发了一种将所有工程均采用常温水溶液反应的湿式精炼法。该法是将六价铀的铀酰化合物通过溶剂抽提等进行精制后，使成为铀的四价化合物即亚铀化合物，再进一步与氢氟酸反应生成四氟化铀。为将六价铀还原成四价，可使用如图 5-80 所示的采用阳离子交换膜的电解还原装置。在这种电解还原工艺中，阴极面上的下列反应是主要反应：

$$UO_2^{2+}+4H^{+}+2e^{-} \longrightarrow U^{4+}+2H_2O$$

该反应所必需的 4mol 氢离子中，有 2mol 由事先加于阴极室液中的酸来供给，剩下的 2mol 则透过阳离子交换膜由阳极供给。

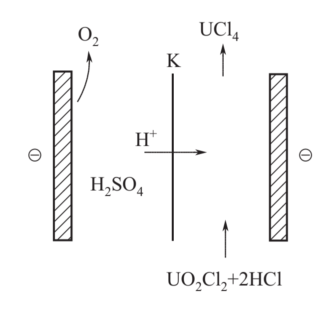


图 5-80　铀的膜电解还原

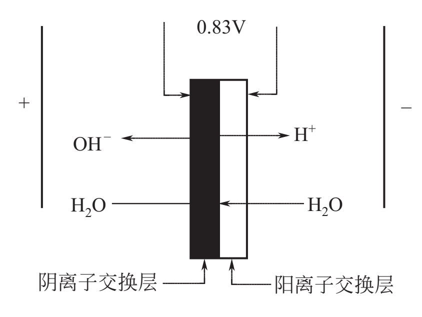


图 5-81　双极膜结构

5.2.3.3　双极膜电渗析[41]

近十多年来，电渗析法在水的脱盐淡化、制盐等领域中的增长率都保持在 15%左右，其中以水的脱盐规模最大，其次是超纯水的制备。

但这些领域都已经成熟，且市场容量接近饱和，所以开发新的应用领域就非常必要了。目前国外已把研究和开发的重点转移到水解离技术和水压渗技术上，水解离技术已成为目前市场增长率最快的生长点。所以以双极膜（BPM）为基础的水解离技术已成为电渗析技术中现在研究和应用的首要目标。

(1) 双极膜

双极膜一般指由阴离子交换树脂层（AL）和阳离子交换树脂层（CL）及中间界面亲水层组成（参见图 5-81），在直流电场作用下，它能将水直接解离成 H^+ 和 OH^-。

Frilette 最早发现阴、阳离子交换膜中水解离现象，并导致电渗析膜面上钙镁垢的生成，以及溶液中产生中性扰乱现象，这并不是我们所希望的。但由于它在离子膜表面能将水直接解离成 H^+ 和 OH^-，所以人们想到利用这一现象通过双极膜的途径，将水直接解离成 H^+ 和 OH^-。可以使盐生成相应的酸和碱。

在图 5-82 中，电极通电时，反应过程有 H_2 和 O_2 产生。

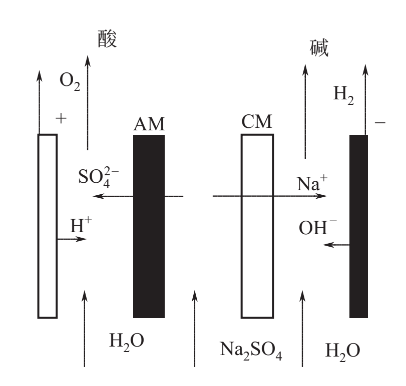


图 5-82　电极反应生成酸和碱

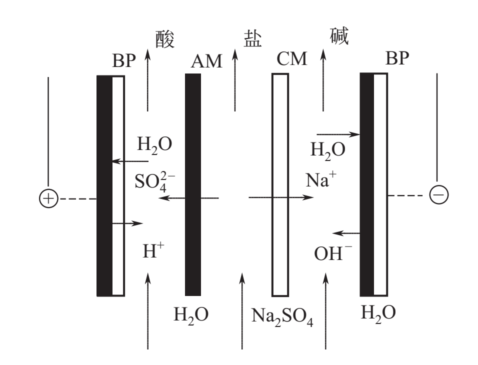


图 5-83　双极膜电渗解离器结构

阴极在酸中电解反应为　$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$　　理论电位　1.229V

阳极在碱中电解反应为　$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$　　理论电位　0.828V

总的电解反应　$3H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 + 2H^+ + 2OH^-$　　总电位　2.057V

图 5-83 中为双极膜水解离时的反应：

$$2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

因为：$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$　　理论电位：0V

$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$　　理论电位：0.828V

所以该反应电位是两反应之和 $2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$　理论电位：0.828V

所以有 O_2 和 H_2 析出时水的电解理论电压需 2.057V，其中 1.229V 电压消耗在 O_2 和 H_2 的产生上，0.823V 电压消耗在水的解离反应上。

一般文献对双极膜的理论电位以自由能的变化来讨论，在双极膜中间的界面层存在如下的离解平衡

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

理论认为界面层中 H^+ 和 OH^- 最大活度为（$a^{i}_{H^+}$，$a^{i}_{OH^-}$）10^{-7} mol/L（25℃），膜外侧离子活度为 $a^{o}_{H^+}$，$a^{o}_{OH^-}=1$，则 H^+/OH^- 从界面层迁到外表面的自由能变化为

$$-\Delta G = -nFE = -RT\ln\left[\frac{a^{i}_{H^+}a^{i}_{OH^-}}{a^{o}_{H^+}a^{o}_{OH^-}}\right] = -F\Delta U = 2.3RT\Delta pH$$

设活度系数＝1，ΔpH 为两侧溶液 pH 值差。25℃，ΔpH＝14 时，$\Delta U=0.83V$。

即认为需要 0.83V 的电压作用于双极膜两侧，才能使水离解成 H^+ 和 OH^-，但实际上由于膜电阻，界面层电阻的存在，电位比理论值高。

所以双极膜水解离方法生产酸碱有明显的优势，它不把能量消耗在不需要的副反应上。其优点是：

① 能耗低，生产 1tNaOH 能耗约 1500～2300kW·h，而电解方法要 2800～3500kW·h；

② 过程无氧化和还原反应；

③ 无副反应产物如 O_2、H_2 生成；

④ 仅需一对电极，节约投资；

⑤ 因不需要在每个隔室中置电极，装置体积小。

（2）双极膜的制备方法

早期，双极膜一般直接由阴/阳异相离子交换膜热压而成，其电阻较大，离解电压一般大于 3.5V，且操作电流密度低。多年以来，人们对双极膜的制备方法经过长期探索，形成了以下几种制备方法。

① 均相或异相阴膜和阳膜经加热加压成型法　取 0.0762mm 厚的阳膜和 0.0254mm 厚阴膜风干。叠放在用聚四氟乙烯薄膜覆盖的不锈钢板中，排除内部气泡。于 150℃，2.76MPa 热压 15min，取出浸于蒸馏水中 24h，得双极膜。

② 采用黏合剂黏合的方法　用聚乙烯亚胺、环氧氯丙烷及双酚丙烷系环氧化合物（EPON828）在甲醇中反应所得黏稠物，或用苯乙烯磺酸与二乙烯苯的部分共聚物，涂覆在阳膜和阴膜的内侧，将其黏合成双极膜；也有用粉状阳/阴树脂粉与热塑性树脂所成的糊状物作为非均相黏合剂。

③ 在同一张基膜两侧分别引入阴离子和阳离子交换基团方法　取聚乙烯含浸苯乙烯、二乙烯苯及过氧化苯甲酰混合液，制成基膜一面用 $HOSO_2Cl$ 磺化，水离解得阳膜层，干燥后，另一面氯甲基化，在 Me_3N 中胺化得阴膜层，使阳膜层厚占 30%～50%。

④ 用无机材料黏合的方法　用 Negev Institute 的聚乙烯阳膜和阴膜，先用黑貂皮在膜表面刷一层无机电解质溶液如 $Cr(NO_3)_3$、三氯化钌、硅酸钠、磷酸铟等混合物，然后再压在一起，可得性质良好的双极膜，在 $0.1A/cm^3$ 于 1mol/L KCl 溶液中操作电压可达 1.2V。

⑤ 阳离子交换层在阴离子层上流延成型法　如取聚偏氟乙烯的二甲基甲酰胺溶液，同聚（乙烯苄基氯）的二甲基甲酰胺溶液及 $Me_2N(CH_2)_3NH_2$ 的二甲基亚砜溶液混合，制成膜液，于玻璃板上流延，干燥后，再用偏氯乙烯-苯乙烯磺酸树脂混合物覆盖，经干燥，即得双极膜。

图 5-84 为文献报道的实验室制备双极膜的性能。

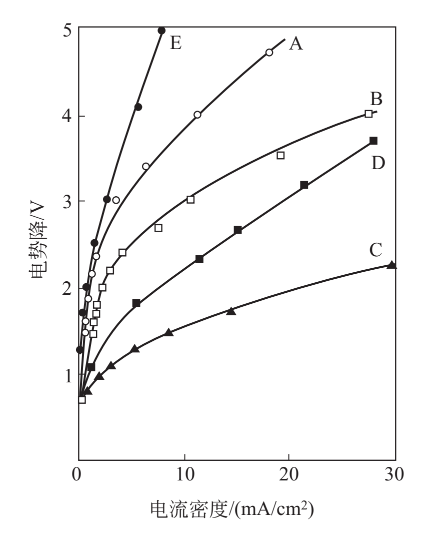


图 5-84　各种双极膜的电势降和电流密度的关系

图中：A—层压商业离子膜所得双极膜；B—由 1.5mg/g 阴离子树脂于阳膜层和由 1.4-2（2-甲基胺）丁烷交链氯甲基聚苯乙烯做阴膜所得单张双极膜；C—由 1.0mg/g 磺化二乙烯苯-苯乙烯共聚物的阳膜层和由 1.4-2（2-甲基胺）丁烷交链 1.0mg/g 氯甲基聚苯乙烯的阴膜所得单张双极膜；D—阳层同 C，阴膜层用 1.2-2（2-甲基胺）乙烷交链剂；E—阳膜层同 C，阴膜层用 N,N'-二甲基哌嗪做交链剂

只有当双极膜水解离电压低于水在电极上电解的电压以及双极膜的成本低于一对电解电极时，这样的双极膜才有实际应用价值，并且膜的寿命最好在一年以上。随着人们对 BPM 水离解机理的进一步认识和技术上的进步，一些公司相继制成商品化性能优良的 BPM，水离解电压在 1.1～1.7V（电流密度在 100～150mA/cm²），一般水解离效率在 95%～98%，考虑到水解离理论电位在 0.83V 左右，成果不凡。

（3）双极膜电渗析水解离器

由于双极膜性能的改进，现双极膜水离解电渗技术已进入实用阶段（参见图 5-85 解离器的流程示意），在这方面较为成功的公司中有日本德山曹达，美国的 WSI、Ionic 和 Allied-Singl 等公司，其中以 Allied-Singl 公司的 Aquatech-system 成效最大。其所用隔板尺寸可大至 1m×1m。根据处理对象的不同，可采用不同形式和结构的膜堆。

利用 EH（双极膜电渗水离解器）与通常的电渗析器操作和要求有许多不同之处，对进料液的预处理也严格得多，进料液多为碱金属或铵的无机盐或有机可溶盐的清溶液，浓度一般在 0.01～2.0mol/L，电导率大于 35000μS/cm，对一些易引起膜污染和易结垢的金属离子及高分子量有机物等，其浓度必须尽可能低，如易生成难溶物的金属离子和 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+} 等总离子浓度小于 2μg/g。溶液中不含强氧化性物质，操作温度从室温到 50℃，电流密度为50～150mA/cm²，单元膜堆电压为 1.3～1.9V（二隔室），1.6～2.5V（三隔室），典型产品浓度，强酸≈1mol/L，亚硫酸和硫酸≈2mol/L，弱酸 3～6mol/L，SO_2、CO_2、H_2S＞95%（质量）。碱 NaOH、KOH2～3mol/L，Na_2CO_3、K_2CO_3、Na_2SO_3 3～6mol/L。一般来讲，水离

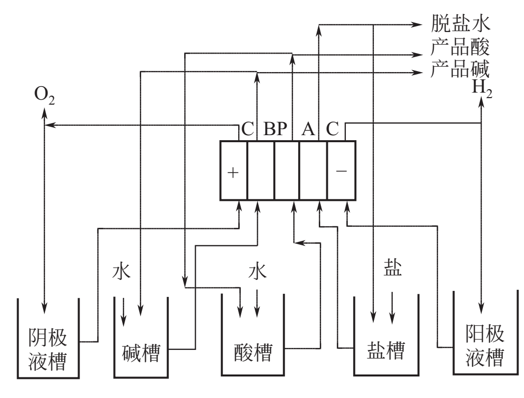



图 5-85 双极膜水解离器流程

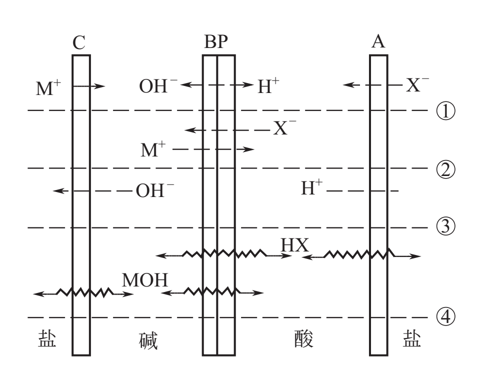


图 5-86 发生在水解离时的过程

解效率受每张膜的选择透过性和扩散迁移所控制。图 5-86 给出了不同过程对总电流效率的贡献，线①代表了所希望的由盐和水生成净酸和碱的过程，与此竞争的过程都是不希望出现的，线②代表了由于双极膜的选择透过性的不完美引起的效率损失，且此过程影响到产品纯度，线③是单膜（阳/阴）的选择透过性的不完美导致的损失，这主要受膜本身性质、操作条件及酸、碱离解度好坏的影响，也是决定产品所能达到的浓度的经济性因素，线④代表了由于分子浓差扩散所引起的扩散损失，尤其是小分子如 SO_2、NH_3 和 HF 等弱电解质。

由于扩散影响，所以提高电流密度对提高水解效率有利，当产品为弱酸或弱碱时，也可采用二隔室结构的膜堆。

（4）双极膜水解离技术的应用

水解离技术现已在化工过程及回收利用方面得到了应用，例如此技术在回收有害废酸液——废水处理费用往往大于其中所含酸、碱的潜在价值方面特别有利，且再生的酸、碱等可返回到前面的工序中再利用。如不锈钢酸洗液的回收再生，这是水解离技术第一个实现商业应用的例子，它能处理回收洗液中的 HF 和硝酸的混合物，图 5-87 给出了此过程的简单示意图，一个年处理 6×10^6 L 废酸的工厂现已在 Washington Steel 运行，再生的酸浓度为 HF 4%～5% 和 HNO_3 5%～8%，且纯度非常高，仅含 0.54%～5% K^+ 和痕量重金属。产生的 HF 和 HNO_3 返回到酸洗工序，而 KOH/KF 则用于中和工序，除去重金属。从经济价值来讲非常有利。如水解离技术用于造纸和纸浆工业中碱和酸的回收和从人造丝工厂中回收硫酸及氢氧化

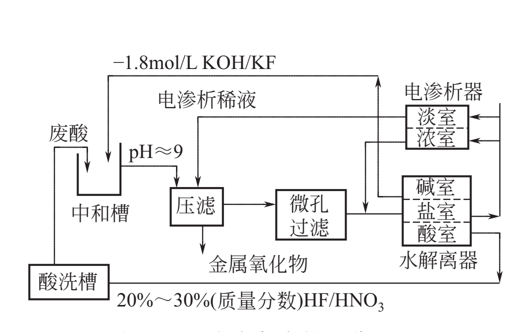


图 5-87 酸洗废液的回收过程

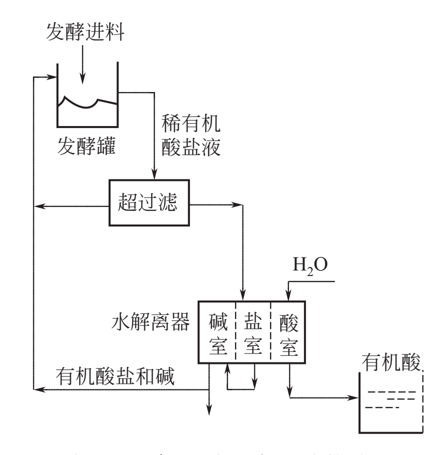


图 5-88 氨基酸和有机酸的处理

钠，废纺丝溶液中含有 15%～20% Na_2SO_4，6%～8% H_2SO_4，结晶盐经纯化后，作为三室水解离器的供应液，用于转化成 NaOH 和 H_2SO_4，再生的 H_2SO_4 和 NaOH 可回用。

双极膜水解离技术除了用于无机电解质回收酸、碱外，还可应用于精细有机化工中，以分离回收各种有机酸、氨基酸、蛋白质等有高附加值的产品，其总工艺流程如图 5-88 所示。此法具有巨大的经济效益。

水电渗解离技术还可以用来再生离子交换树脂，用标准的三隔室的 EH，通过盐生成 4% HCl 和 4% NaOH。再生离子柱后的废酸、废碱经中和后，补充 NaCl，再添加少量 NaOH 和 Na_2CO_3，使溶液中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和重金属离子形成沉淀，经过滤，滤液再循环流入 EH 槽中，此法大大降低再生离子交换柱所消耗的酸和碱用量。

当今世界对因酸雨而引起的环境问题极为关注。Soxal™将此技术用于从气体中脱除二氧化硫，用水电渗解离技术不仅可以清除废气中的二氧化硫，同时对回收利用 SO_2 提供了一种方法，因此这种方法是解决电厂、冶金厂等有大量 SO_2 等有害气体放出引起环境污染的有效途径之一。图 5-89 中所使用的是二隔室的水电渗解离膜堆。

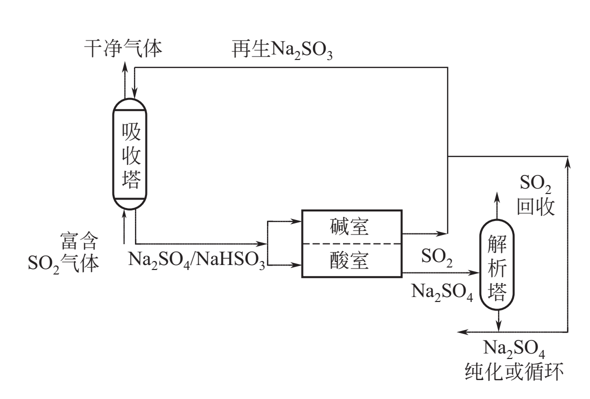


图 5-89 Soxal™气体除硫过程

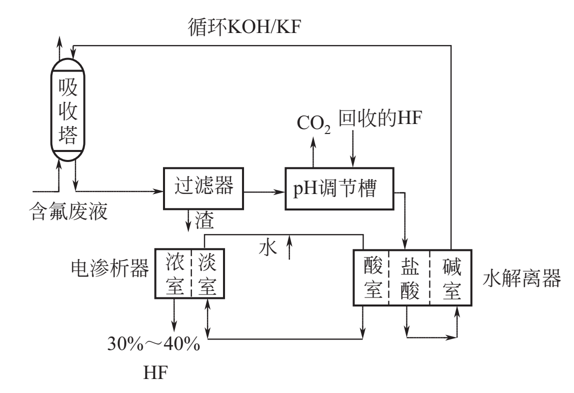


图 5-90 从含氟废水中回收氢氟酸

循环系统利用 $Na_2SO_3+SO_2+H_2O \rightleftharpoons 2NaHSO_3$ 反应，使 SO_2 吸收和解吸。在 EH 槽中，双极膜在碱室产生的 OH^-，发生 $2NaHSO_3+2OH^- \longrightarrow Na_2SO_3+2H_2O+SO_3^{2-}$ 反应，而在酸室产生的 H^+，发生 $2H^++SO_3^{2-} \longrightarrow SO_2+H_2O$ 的反应。在系统中有部分 SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-}。

在氟碳工业及铀工业（UF_6 生产中），排放的废气废水中含有 $(50\sim500)\times10^{-6}$的氟和有机酸，要尽量除去，需要用 KOH 做中和剂，结果生成的 KF 溶液常含有许多重金属（如铀、砷、铁等）和微量放射性物质，还需用 $Ca(OH)_2$ 与之反应再生 KOH 及生成不溶的废料。

$$2KF+Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2+2KOH$$

这种方法导致损失有价值的氟，且给用户留下如何处理 CaF_2 中含放射性废料的问题，如果此过程采用电渗水解离技术，可直接将 KF 转化为 HF 和 KOH

$$KF+H_2O \rightleftharpoons KOH+HF$$

图 5-90 给出以用三隔室电渗水解离器实现此过程的示意图，采用此方法不仅能回收高价值的 HF，而且可减少购买石灰的费用，同时减少了废渣的处理量。

表 5-43 是应用实例，其实际应用范围正在扩大，由于该技术具有节能效果，还可以进行资源回收，故有经济效益，同时可进行废水废气的处理，具有环境效益。所以目前以双极膜技术为基础的水解离领域已成为电渗析工业中增长最快和潜力最大的市场。

表 5-43　双极膜水解离技术的应用

HF/混合酸回收	不锈钢酸洗液回收 从铝电解槽体系中回收 HF/NaOH 氢氟硅酸转化为 HF 和 SiO_2 化工过程中氟排放的控制
回收硫酸	电池用酸回收 废硫酸钠转化 人造丝制造中硫酸钠的转化
纸浆	纸浆漂白工序中 NaOH 循环回用
废气脱硫	Soxal™工艺 SO_2 回收 碱性脱硫废液的回收
化工过程	
有机酸生产/回收	乙酸、甲酸、柠檬酸和氨基酸
离子交换树脂再生	
氯碱工业中卤水酸化	
钾和钠无机过程	KCl 转化 溶解采矿中的天然碱，并生产 NaOH 从天然盐水和固体泡碱中生产 NaOH
钛铁矿（FeO，TiO_2）的精炼并生产副产品 KOH	生产人工金红石 通过氟化物解决 TiO_2 颜料的方法

综上所述，双极膜自 20 世纪 80 年代开发成功后，由实验室走向商品化，是很有发展前途的新型离子交换复合膜，水解离技术的应用是电渗析技术发展的新的生长点。

5.2.4　热驱动膜过程

5.2.4.1　膜蒸馏[42～44]

膜蒸馏是近些年发展起来的一种新型膜分离技术，它是利用高分子膜的某些结构上的功能，来达到蒸馏的目的。由于这种膜蒸馏具有某些膜分离法所不具备的优点，可望成为一种廉价、高效的分离手段，所以近年来受到国内外科学家的普遍关注。

严格来说，膜蒸馏法实属于渗透蒸发法的一种。渗透蒸发法可分为以压力差为推动力的渗透蒸发法和以温度差为推动力的热渗透蒸发法。后者根据膜种类的不同，又可分为选择渗透膜法和非选择渗透膜法。膜蒸馏法就是一种被称为采用非选择渗透膜的热渗透蒸发（thermo pervaporation）法。

渗透蒸发法
- 渗透蒸发法（减压，利用压力差）
  - 选择渗透膜法（气体分离，由天然气分离水蒸气等）
  - 非选择渗透膜法（醇类分离等）
- 热渗透蒸发法（加热，利用温度差）
  - 选择渗透膜法（或称热渗透蒸发法）
  - 非选择渗透膜法（膜蒸馏法，或称热隔膜蒸馏法）

膜蒸馏一般多以非挥发性物质的水溶液为蒸馏对象。当一个疏水的微孔高分子膜把不同温度的水溶液分隔开时，由于表面张力的作用，膜两侧的水溶液都不能通过膜孔进入另一侧，但是暖侧的水蒸气在膜两侧水蒸气压力差的作用下，会通过膜孔从暖侧进入冷侧，然后在冷侧冷凝下来。这个过程同常规蒸馏中的蒸发、传质、冷凝过程十分相似，所以称其为膜蒸馏（membrane distillation）过程。

（1）膜蒸馏用膜及其性能参数

对于水溶液的膜蒸馏应选用那些没有亲水基团的高分子材料。目前所采用的膜材料中普遍

认为聚四氟乙烯为最好，聚偏氟乙烯和聚丙烯等也是较好的可选用材料。膜的孔径一般在0.2～0.4μm 较为合适。孔径太小时蒸馏通量太低；孔径太大时本体溶液将通过膜孔进入另一侧，从而降低溶质的截留系数。

有关高分子多孔膜的制法可参阅本章 5.4 中成膜工艺的有关部分。

在水溶液膜蒸馏过程中，高分子膜的疏水性和微孔性是十分重要的。为使过程具有很高的溶质截留系数，要求溶液不能进入膜孔，即操作压力要小于液体的进入压力。液体的进入压力 p 可以用 Kelvin 定律来描述：

$$p=\frac{2\sigma\cos\Phi}{r}$$

式中　σ——液体的表面张力；

　　Φ——润湿角；

　　r——膜的孔半径。

为了使在操作压力下液体不致进入膜孔，必须使高分子膜具有足够高的疏水性和合适的孔径。

膜蒸馏的效率取决于单位膜面积蒸气的透过速度，它与多种因素相关。Schofield 等采用 Poiseuille 流动模型对膜蒸馏过程进行了数学处理，并取得了初步结果。根据 Poiseuille 流动方程可将传质通量写成：

$$m=K_{\mathrm{p}}\frac{M}{\eta}\cdot\frac{p_1^2-p_0^2}{RT} \tag{5-35}$$

式中　p_1，p_0——分别为蒸发表面和冷凝表面的蒸气压；

　　M——蒸气分子量；

　　η——蒸气的黏度，$\mathrm{kg\cdot h/cm^2}$；

　　K_{p}——与膜孔几何形状有关的常数，可以表示为

$$K_{\mathrm{p}}=0.125r^2\varepsilon/l \tag{5-36}$$

式中　r——膜孔半径；

　　ε——膜的孔隙率；

　　l——膜孔通道长度。

水蒸气压可按以下方程计算：

$$\lg p=7.967-1668/(T+228) \tag{5-37}$$

从方程式(5-35)～式(5-37) 可以预测蒸馏通量。但要考虑到液体流速对热量传递和温度分布的影响，计算过程相当复杂，要借助计算机来完成。

从膜蒸馏的实验规律也可以得到在特定条件下的器件参数，从而用来表征膜蒸馏的效率。膜两侧的温度差是膜蒸馏过程的必要条件，蒸馏通量的方向总是从暖侧到冷侧，蒸馏通量随热力学温度或温度差的增加而增加，但并不呈线性关系。实验表明，蒸馏通量与膜两侧水蒸气压力差成正比，如图 5-91 所示，这是一条通过坐标原点的直线，即

$$F=K_{\mathrm{m}}\Delta p\quad[\mathrm{m^3/(m^2\cdot d)}] \tag{5-38}$$

在通常情况下，斜率 K_{m} 与温度条件无关，称之为器件常数，用来表征器件的蒸馏效率。根据这一线性关系，可以用一次实验结果求出 K_{m} 值，然后利用得到的 K_{m} 来计算各种不同温度下的蒸馏通量。实验结果表明：这样计算所得到的蒸馏通量的预测值与实验值是相符合的。

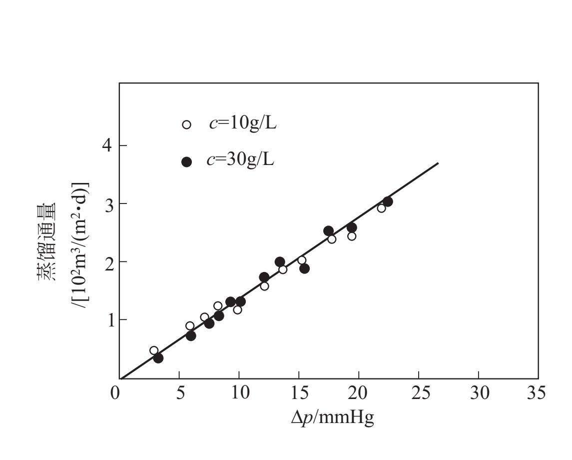


图 5-91　蒸馏通量与膜两侧水蒸气压差的关系

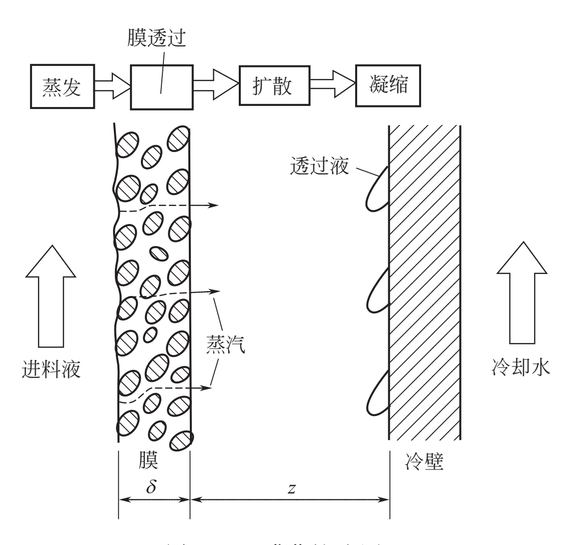


图 5-92　膜蒸馏法原理

（δ：膜的厚度；z：扩散层厚度）

膜蒸馏过程可以在极高的溶液浓度条件下进行，这是其它膜过程所不具备的优点。当然，器件的 K_m 值会随溶液浓度的增加而逐渐下降，对于某些溶液（如葡萄糖溶液），K_m 值会逐渐下降到零；对于某些溶液（如 NaCl 溶液），即使溶液达到饱和状态，K_m 值也不会下降到零，膜蒸馏过程仍然可以进行。这样，随着水分被蒸出，将不断析出氯化钠结晶，出现膜蒸馏，即结晶现象，这对于某些浓水溶液的处理，特别是对于高温下不稳定物质水溶液的浓缩和易结晶物质的回收都是有实用意义的。

（2）膜蒸馏法的原理与特征

膜蒸馏的分离模型如图 5-92 所示，疏水性多孔膜的一侧与高温原料水溶液相接（即暖侧），膜的另一侧与低温冷壁相邻（即冷侧）。正是借助暖侧与冷侧之间这种相当于温度差的蒸气压差，促使暖侧产生的水蒸气通过膜的细孔，再经扩散到冷侧的冷壁表面被凝缩下来，而液相水溶液由于多孔膜的疏水作用无法透过膜被留在暖侧，从而达到与气相水分离的目的。需要指出的是，这里的冷侧既可如图所示设一与膜保持一定距离（z）的冷壁（间接接触），也可不设冷壁而水蒸气直接与冷却水相接（直接接触）。

膜蒸馏的基本原理是利用微孔高分子膜提取挥发性物质的。在以水溶液进行膜蒸馏时，如果溶质的挥发性比水更大，则蒸馏液的主要成分应该是溶质。例如，当暖侧为乙醇水溶液时，由于乙醇的挥发性比水强，乙醇将不断地从暖侧蒸入冷侧；如果暖侧是乙酸水溶液，由于乙酸的挥发性比水弱，水将不断地从暖侧蒸入冷侧，从而使冷侧的乙酸水溶液不断稀释。

图 5-93(a) 描绘了膜蒸馏过程中的传质、传热模型。

当高温的与冷却的液体流速较高达到湍流状态而使界膜阻力可忽略不计时，则膜蒸馏过程的模型可简化成图 5-93(b)。蒸馏通量则可近似地以式(5-39) 表示：

$$F=P\varepsilon(p_1-p_0)/z \tag{5-39}$$

式中　F——蒸馏通量，$m^3/(m^2 \cdot d)$；

P——透过系数，$m^2/(d \cdot mmHg)$。

膜蒸馏的分离系数可由式(5-40) 表示：

$$\alpha=(1-c_p/c_F)\times 100\% \tag{5-40}$$

式中　c_p——透过液浓度,% (质量分数);

　　c_F——进料液浓度,% (质量分数)。

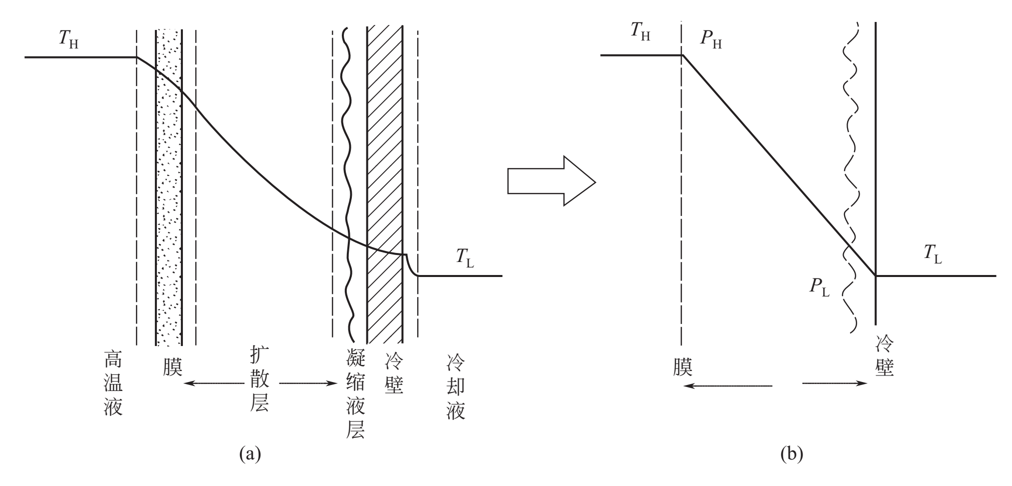


图 5-93　膜蒸馏过程中的传质与传热模型

膜蒸馏过程与其它膜分离过程相比，具有以下一些特点：

① 该过程几乎是在常压下进行的，所用设备简单，操作简便，在技术力量较弱的地区也有实现的可能性。

② 在该过程中无须把溶液加热到沸点，只要膜两侧维持适当的温差，该过程便可以进行。因此有可能利用太阳能、地热、温泉等廉价的天然能源，以及工厂的余热、温热的工业废水等能量。这在能源日趋紧张的情况下，利废节能是很有意义的。

③ 在非挥发性溶质水溶液的膜蒸馏过程中，因为只有水蒸气能透过膜孔，所以蒸馏液十分纯净，可望成为大规模、低成本制备超纯水的有效手段。

④ 该过程可以用来处理极高浓度的水溶液。如果溶质是易结晶的，甚至可以把溶液浓缩至过饱和状态，出现膜蒸馏-结晶现象。

⑤ 膜蒸馏组件很容易设计成潜热回收的形式，并具有以高效率的小型组件构成大规模生产体系的灵活性。

(3) 膜蒸馏组件

膜蒸馏组件的形式也有平板式、螺旋卷式及中空丝式等几种。

① 膜组件　图 5-94、图 5-95 分别为平板式和螺旋卷式膜蒸馏组件，图 5-96 为以中空丝式组件的膜蒸馏示意流程。

② 各种因素对膜蒸馏通量的影响

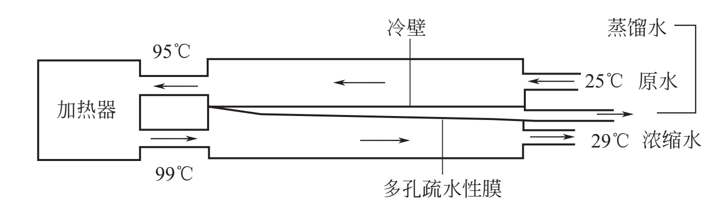


图 5-94　平板式热量回收式组件

a. 高温与低温水的流量 (Q_H 与 Q_L) 对膜蒸馏通量 (F) 的影响如图 5-97 所示，不论是

高温还是低温的水流量，与 F 之间都是正比关系。其中除了 T_H 为 80℃、T_L 为 40℃的条件以外，当 Q 大于 8L/min 时，F 都趋于恒定，即此时的传热界面阻力可被忽视。

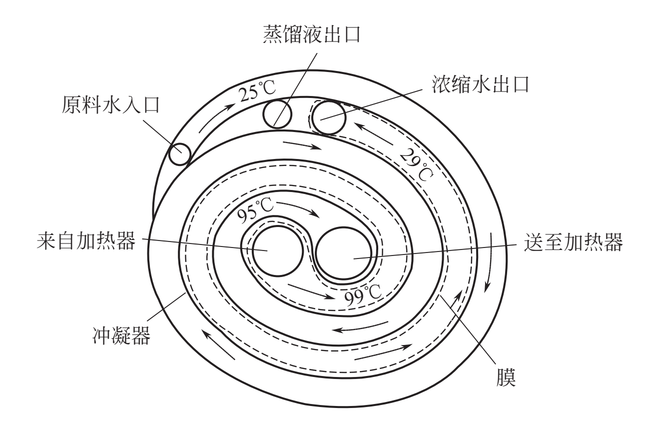


图 5-95　螺旋卷式膜蒸馏组件

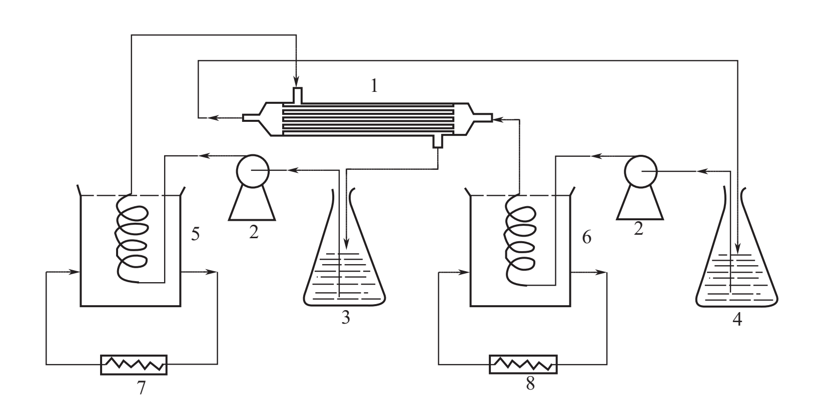


图 5-96　中空丝组件的膜蒸馏装置

1—中空丝组件；2—泵；3—纯水容器；4—溶液容器；5—制冷水浴；6—加热水浴；7—冷却器；8—加热器

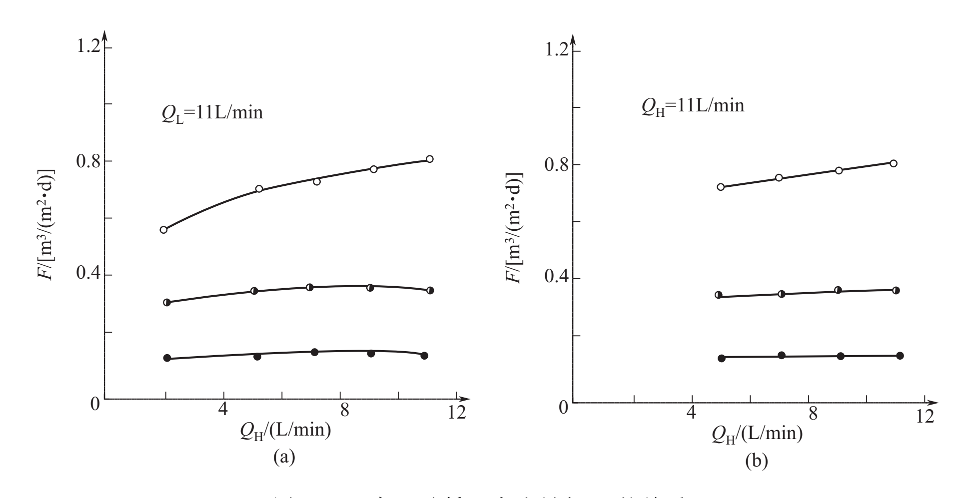


图 5-97　高温及低温水流量与 F 的关系

○ T_H 80℃，T_L 40℃；◑ T_H 60℃，T_L 30℃；

● T_H 40℃，T_L 20℃；(扩散层厚度 300μm；孔径 0.2μm)

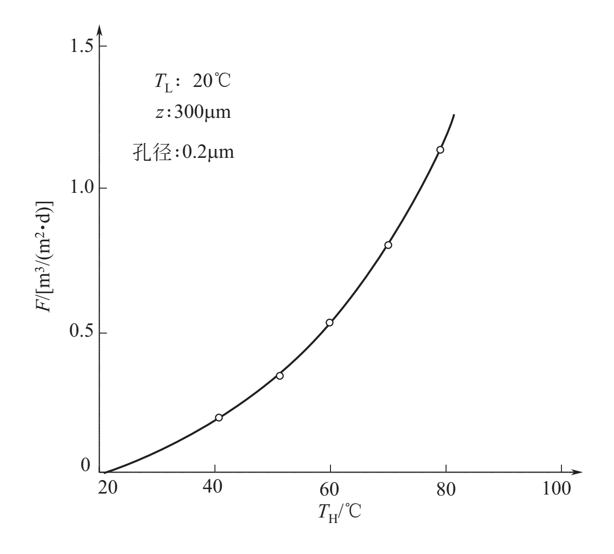


图 5-98　暖侧温度与 F 的关系

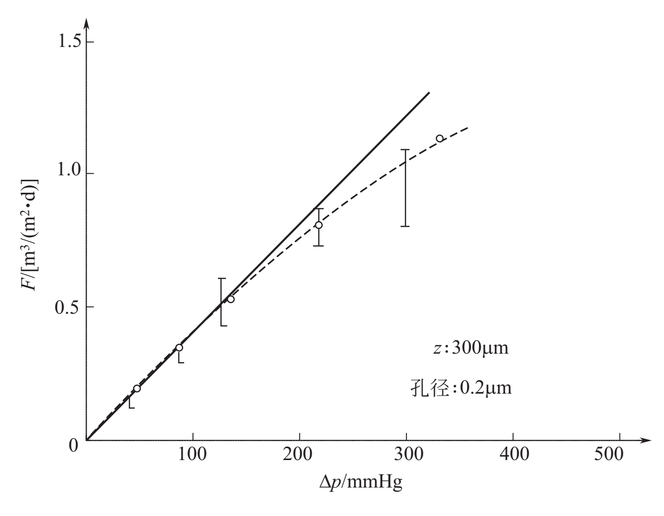


图 5-99　蒸气压差同 F 的关系

b. 温度差（ΔT）对 F 的影响图 5-98 为固定低温水温度＝20℃时，改变暖侧溶液温度所得 ΔT 对 F 的影响。图 5-99 是原液体的饱和蒸气压差（Δp）与 F 的关系。由图可见，当低于 150mmHg 的范围内，Δp 与 F 呈一直线关系，但当 Δp 超过该值后，将逐渐偏离直线。分析其原因可能是因为冷壁表面上的凝缩液膜增加，从而引起蒸气的对流及蒸发速度提高造成蒸发界面的温度下降所致。

c. 扩散层厚度（z）对 F 的影响在膜蒸馏过程中，F 是扩散速度的函数，而扩散速度在很大程度上又取决于 z 值的大小。图 5-100 展示了 $1/z$ 对 F 的关系。由图可见，二者呈直线上升，不过当 z 值降到极端小时，也将出现图 5-99 中的曲线下弯现象。

d. 膜空隙率（ε）对 F 的影响　如图 5-101 所示，ε 与 F 呈很好的直线关系，这说明在一定的孔径条件下，ε 与有效蒸发面积是相对应的。

（4）膜蒸馏法的应用

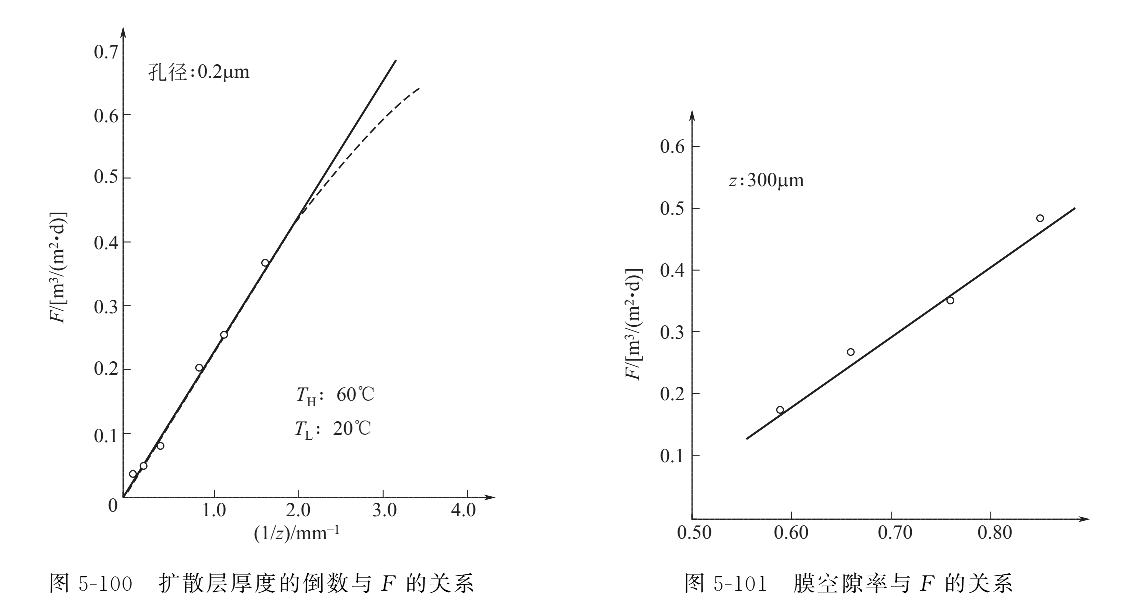


图 5-100　扩散层厚度的倒数与 F 的关系　　　　图 5-101　膜空隙率与 F 的关系

膜蒸馏法采用疏水性的聚四氟乙烯等多孔膜，并利用高、低温溶液的蒸气压差使许多溶液得以分离浓缩，应用领域十分广泛。下面举几个主要应用实例进行介绍。

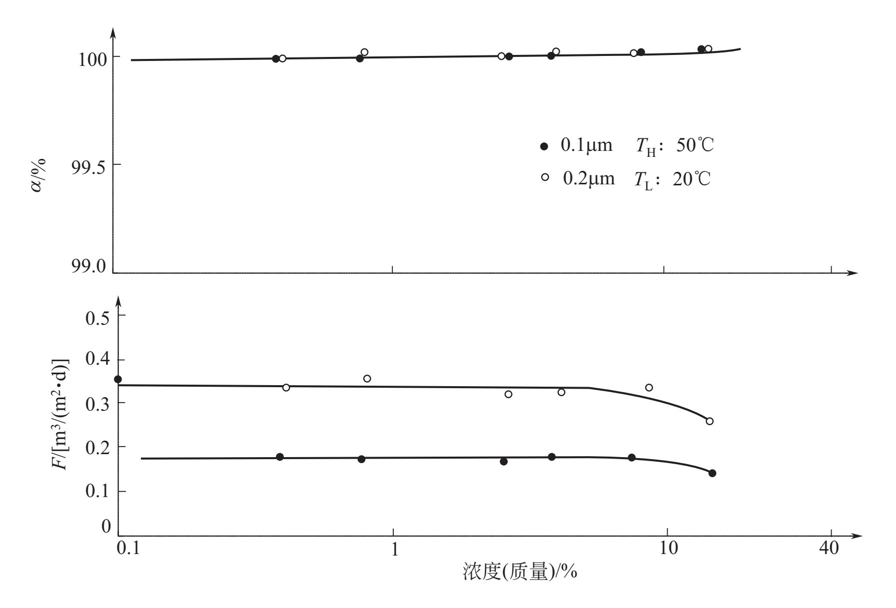


图 5-102　食盐水浓度与 F 及 α 的关系

① 盐水的淡化　中泽等分别采用孔径为 0.1μm 和 0.2μm 的聚四氟乙烯多孔膜，对不同浓度的食盐水进行了淡化实验，并将结果绘制在图 5-102 上。普通的反渗透法对原料盐水的最高浓缩极限大约是 6%（质量分数，下同，再高的话因渗透压增大，经济上不合算），而膜蒸馏法即使浓缩到 10%，其 F 与 α（分离系数）值仍能保持恒定。其中特别是后者始终能维持在 99.99%以上的水平，完全可用于制取无菌水和纯水。

② 强酸、强碱中水的分离　以各种不同 pH 值的硫酸和氢氧化钠水溶液作为高温液体而进行的膜蒸馏结果如图 5-103 所示。

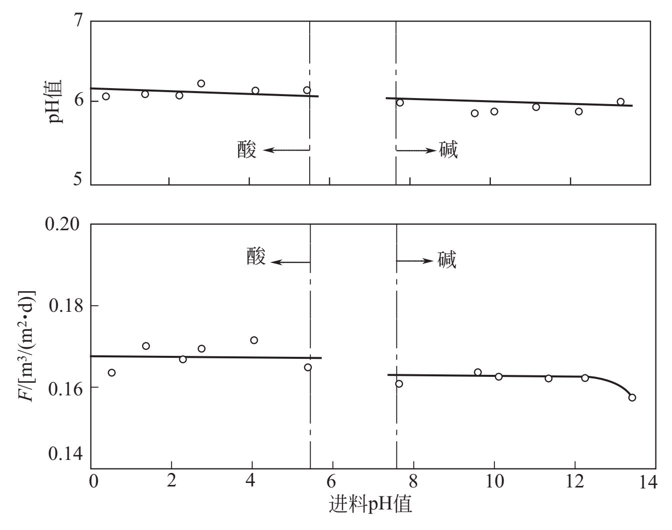


图 5-103　H_2SO_4 及 NaOH 水溶液的透过特性

（T_H：60℃；T_L：10℃）

由图可见，透过液的水质和 F 保持恒定，与原料水溶液的 pH 无关。例如：对处理溶液温度为 80℃的纸浆黑液（pH 值为 12，COD 为 9×10^4）而言，若采用反渗透法时，其透水率和脱盐率只有 $0.1m^3/(m^2 \cdot d)$ 和 80%（在 25℃，4.119MPa 下），而膜蒸馏可高达 $0.24m^3/(m^2 \cdot d)$和 99.99%以上（10～50℃）。

5.3　浓差极化、膜污染及前处理

5.3.1　浓差极化[6,45～52]

浓差极化在反渗透和超过滤等膜过程中，是一个不可忽视的影响因素。当膜表面上被溶质或其它被截留物质形成浓差极化层时，膜的传递性能甚至分离性能将迅速衰减，大大影响了反渗透器的工作效能，从而将缩短其使用寿命。对工业生产而言，无疑将直接导致成本的增高，以至于带来更为严重的后果。所以在反渗透装置的设计及工艺操作过程中，浓差极化一直是一项极为重要的课题。对它的分析和处理使过程强化，都具有很大的意义。

5.3.1.1　浓差极化形成的基本原因

在反渗透等过程中，由于机械压力的作用，迫使溶液中的溶质和溶剂都趋向于穿过膜。其中溶剂基本上畅通无阻、可以全部穿过。但是对溶质来说，由于膜的障壁作用，使其绝大部分无法通过而被截留在膜的高压侧表面上而累积，造成由膜表面到主体流（bulkflow）溶液之间的浓度梯度，从而引起溶质从膜表面通过边界层向主体流的扩散，这种现象即被称为："浓差极化"（concentration polarization，CP）。

总之，浓差极化现象将使反渗透系统的水通量下降而透盐率上升。

下面简单介绍浓差极化的模型。

如图 5-104 所示，在反渗透等膜过程中，溶质透过膜的流量可表成式(5-41)，即：

$$F_s = cF_w - D\frac{dc}{dx} \tag{5-41}$$

式中　c——溶质在溶液中的浓度；

D——溶质在水中的扩散系数；

x——膜边界层的厚度。

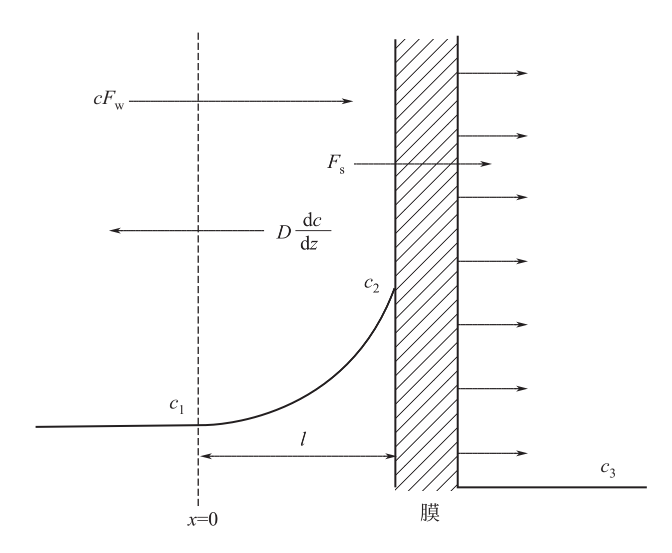


图 5-104　膜边界层处的溶质传递

式的含义是单位时间、单位面积穿过膜的溶质流量，等于随水流带向膜面的溶质量减去由膜面扩散返回主体溶液的溶质量。

∵
$$F_s = c_3 F_w \tag{5-42}$$

将式(5-42) 代入式(5-41) 可得：

$$F_w(c - c_3) = D\frac{d(c - c_3)}{dx} \tag{5-43}$$

∴
$$F_w dx = D\frac{d(c - c_3)}{c - c_3} \tag{5-44}$$

根据边界条件：

$$x = 0 \text{ 时 } c = c_1$$
$$x = 1 \text{ 时 } c = c_2 \tag{5-45}$$

∴
$$\int_0^1 F_w dx = D\int_{c_1}^{c_2} \frac{d(c - c_3)}{c - c_3} \tag{5-46}$$

∴
$$F_w = \frac{D}{l}\ln\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} = k\ln\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} \tag{5-47}$$

或
$$\frac{c_2 - c_3}{c_1 - c_3} = \exp(F_w/k) \tag{5-48}$$

式中　k——传质系数$=D/l$。　(5-49)

通常，由于 $c_3 \ll c_1 < c_2$，故式(5-48) 有时可写成：

$$\frac{c_2}{c_1} = \exp(F_w/k) \tag{5-50}$$

c_2/c_1 即所谓的浓差极化比。其值越大，对反渗透过程越不利。

由式(5-7) 与式(5-48) 经整理后，可得浓差极化的下列公式：

$$\frac{c_2}{c_1} = R_0\left[\exp\left(\frac{F_w}{k}\right) - 1\right] + 1 \tag{5-51}$$

由式可见，只要知道 R_0、F_w 和 k 值，就可以求得 c_2。

由于真实脱盐率为：

$$R_t = 1 - \frac{c_3}{c_2}$$

根据式(5-51) 可得其另一计算公式如下：

$$R_t = \frac{R_0 \exp(F_w/k)}{(1-R_0) + R_0 \exp(F_w/k)} \tag{5-52}$$

综合以上关系，Colton 等绘制出一种如图 5-105 所示的便于计算 c_2/c_1 的图表。由于其中 R_t 是一个重要参数，所以使用时需要根据式(5-52) 求得其相应的值查找。

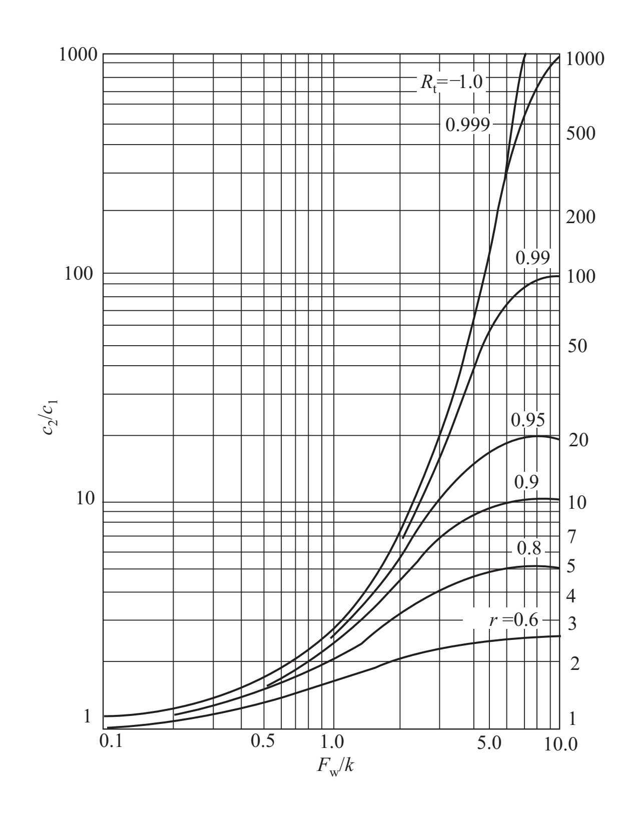


图 5-105　浓差极化比 c_2/c_1 同 F_w/k 及 R_t 的关系

为了较准确地计算高 F_w 和湍流状态下膜过程的浓差极化，王学松通过推理分析和归纳，取得了如下 $(c_2-c_3)/(c_1-c_3)$ 的计算公式：

$$\frac{c_2-c_3}{c_1-c_3} = \exp \frac{6.8 Wa^{0.81}}{Re^{0.74} Sc^{0.15}} \left(\frac{L}{de}\right) 0.32 \tag{5-53}$$

式中　Wa——王学松准数 $=F_w de/D$，无量纲。

根据与文献公式的初步对比表明，王学松所得公式有较好的代表性，特别是在高 F_w 下，与前人的实测数据规律接近。这对预估大通量膜的浓差极化有较大的参考价值。

对于超过滤而言，由于溶质多为蛋白质和多糖类等胶体物质，因此它们在高浓度时不是变成晶体而是由溶胶体变成凝胶体，如此在膜的表面将形成一种凝胶层，即出现如图 5-106 所示的“双层膜”。这种凝胶层的厚度一般随着透过量的增高而加厚。

各种高分子随浓度增加，由溶胶变凝胶的临界浓度也不完全一样，它们的大体范围如下：

① 主链为挠性的（flexible）丝状水溶性高分子：2%～5%（质量）；

② 主链为非挠性的水溶性高分子，如多糖类：<1%（质量）；

③ 蛋白质、核酸等高次构造的高分子：10%～30%（质量）；

④ 直径小于 1μm 的颜料及矿物性分散物：5%～25%（体积）；

⑤ 聚合胶乳（polymerlatex）：50%～60%（体积）。

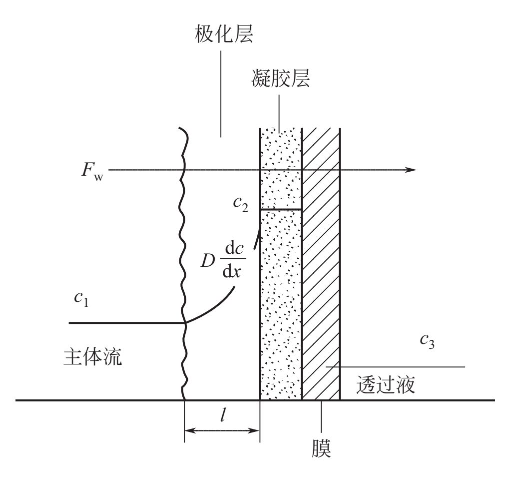


图 5-106　凝胶极化模型

由式(5-2) 可得：

$$F_w=\frac{\Delta p-\Delta\pi}{\frac{1}{A}} \tag{5-54}$$

当 $\Delta\pi \ll \Delta p$ 时，式(5-54) 也可简化为

$$F_w=\frac{\Delta p}{\frac{1}{A}}=\frac{\Delta p}{R_m}$$

式中　R_m——膜阻力，s·atm/cm。

在极化层存在的情况下，除膜阻力外，还有极化层阻力。根据阻力叠加原则，透水率又可表示成下式

$$F_w=\frac{\Delta p}{R_m+R_p} \tag{5-55}$$

式中　R_p——极化层阻力，s·atm/cm。

对超过滤来说，随着凝胶层的形成，透过阻力又增添了凝胶层阻力，从而透水率将表示为

$$F_w=\frac{\Delta p}{R_m+R_p+R_g} \tag{5-56}$$

式中　R_g——凝胶层阻力，(s·atm)/cm。

由于 $R_g \gg R_p$，R_p 一项可并到 R_g，于是式(5-56) 可简化成

$$F_w=\frac{\Delta p}{R_m+R_g}=\frac{\Delta p_m}{R_m}=\frac{\Delta p_g}{R_g} \tag{5-57}$$

式中，$\Delta p=\Delta p_m+\Delta p_g$。这里 Δp_m 和 Δp_g 分别表示作用于膜和凝胶层的压力差。

在压力差一定时，由于凝胶层阻力与被截留的溶质数量成正比，而后者又正比于透过水的累积体积 V，即 $R_g=\beta' V$，由式(5-57) 可得

$$\frac{\Delta p}{F_w}=R_m+\beta' V \tag{5-58}$$

式中　β'——比例系数。

在一定压力下，令 $\Delta p/F_w$ 对 V 作图，可得一直线，其截距相当于 R_m，由直线斜率求得系数 β'，并可由此算出 R_g 值。

在压力差变化的情况下可以认为，增大压力在短时间内必然引起透过水通量 F_w 的增加，带到膜表面的溶质量也增多，从而凝胶层厚度增加，凝胶层阻力亦因之增大。所以可以假定 $R_g \propto \Delta p$。于是可将式(5-57) 改写成下式

$$F_w = \frac{\Delta p}{R_m + \alpha_0 \Delta p} \tag{5-59}$$

如此就有可能通过上式来表达 F_w-Δp 的关系曲线。

因为，由式(5-50) 可得

$$F_w = k \ln \frac{c_2}{c_1} \tag{5-60}$$

比较式(5-59) 与式(5-60) 可见，式(5-59) 没有直接反映出主体溶液流速和浓度的影响，而式(5-60) 也没有直接表达出压力和阻力的影响。但有一点相同的是，两式都分别以 F_w-Δp 关系与 F_w-c_2 关系表示在浓差极化以及凝胶层存在的情况下对 F_w 的联系。基于此，令两式相等

$$\frac{\Delta p}{R_m + \alpha_0 \Delta p} = k \ln \frac{c_2}{c_1}$$

整理后得

$$c_2 = c_1 \exp\left[\frac{1}{k}\left(\frac{\Delta p}{R_m + \alpha_0 \Delta p}\right)\right] \tag{5-61}$$

通过上式可近似地计算出在超滤浓差极化区段不同压力差下的膜表面溶质浓度，以及在临界压力差下的膜表面凝胶浓度。

5.3.1.2　浓差极化的危害

(1) 在反渗透过程中，当膜表面上溶质浓度增加时，溶质透过膜的流量也将增加［参见式(5-7)］。例如：对醋酸纤维膜而言，其溶质通量随界面浓度直线增加，也就是说，直接支配产品水中溶质含量的是膜表面浓度，而不完全取决于进料的溶质浓度。

(2) 膜表面上溶质浓度的增加，必然导致界面上渗透压的增高。因而 $\Delta\pi$ 增大，从而式(5-2) 中的有效工作压力 (Δp-$\Delta\pi$) 减小，使透水率下降。所以紧靠膜表面的溶液对系统的影响很大，因为溶液的渗透压决定了系统的推动力。

(3) 局部浓度的增高，通常会促使溶液中部分溶质成分的饱和，在一定条件下，甚至会晶析沉积，或成胶状物质附着于膜表面，将膜孔堵死，从而减少了膜的有效面积，使透水率进一步下降。应当指出的是：当上述膜污染严重时，几乎等于在膜表面上又形成了一层二次薄膜，导致反渗透膜的透水作用完全消失。

总之，浓差极化对反渗透过程的危害是严重的。由式(5-48) 可见，当 F_w 增大时，c_2 将随之增大（因 c_1，c_3 为常数）。即膜的性能越好，单位面积、单位时间的透水率越大，其浓差极化的影响也就越厉害。此外，由于 $\Delta\pi$ 值增高，透水率减小，所以膜的性能明显衰退。

下例说明浓差极化对膜性能的影响。在 30℃ 下，NaCl 对水的溶解度为 313g/L。当 $F_w/k=2.0$ 时，由式(5-70) 可知 $c_2/c_1=5.6$。也就是说：如果进料盐水的浓度大于 55.9g/L (5.59%) 时，在高压侧膜表面将有结晶析出。

5.3.1.3　减小浓差极化的方法

如上所述，浓差极化在反渗透和超过滤等膜过程中是一个重要课题。为了减小它的影响，一般除在工艺设计中予以充分注意外，尚可采取以下改善对策：

(1) 增高流速

对付浓差极化，首先可以采用化工上常用的增加扰动的措施。对湍流状态下的管内流动而言，其传质系数可表示成下式：

$$k=\frac{D}{l}=\frac{D}{\mathrm{d}t}(0.0096)Re^{0.91}Sc^{0.35} \tag{5-62}$$

式中 dt——管径。

改变流速对促进透水率的效果参见图 5-107。

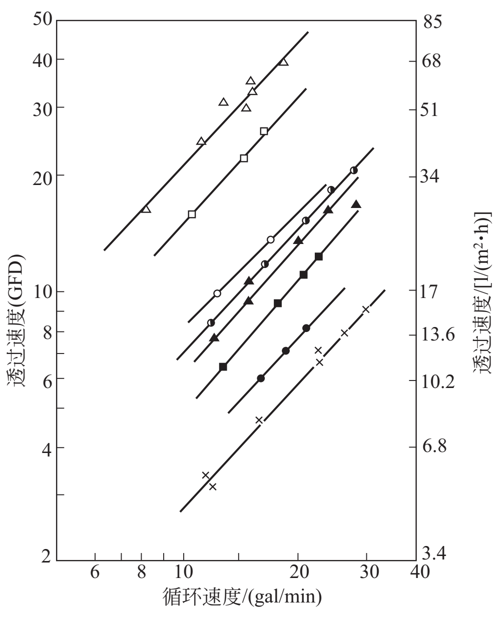


图 5-107 管状膜中管内流速和透水率

图中：△—涂料A(4%固含量, 28℃)；□—涂料B(15.4%固含量, 28℃)；○—涂料C(12.8%固含量, 30℃)；◐—涂料D(6.7%固含量, 27℃)；▲—涂料E(9%固含量, 29℃)；■—涂料F(14.3%固含量, 25℃)；●—涂料G(12.8%固含量, 21℃)；×—涂料E(17%固含量, 28℃)

为了加大流体流速，在工艺设计中也可以采用层流薄层流道法。如此造成的膜面剪切速度 v_ω 如表 5-44 所示。

表 5-44 流道的构形与剪切速度

流道的构形	剪切速度 v_ω	流道的构形	剪切速度 v_ω
长方形沟(高＝2h)	$3u/h$	三角形沟(膜为底边,长度＝b',高＝a'')	$\frac{30u}{a''}\left\{\frac{\left(5\frac{b'}{a''}\right)^2+12}{27\left(\frac{b'}{a''}\right)^2+20}\right\}$
圆管(半径＝R')	$4u/R'$		

注：u 为流道内的平均流速。

v_ω 与 k 的关系为

$$k=B_t\left(v_\omega\frac{D^2}{L}\right)^{1/3} \tag{5-63}$$

式中 L——流道的长度；

B_t——表示流道壁状况的常数，由实验测得其值为 0.816。

(2) 填料法

例如 Bixler 法，系将 29～100μm 的小球放入被处理液体中，令其共同流经反渗透器以减

小极化层厚度而增大透过速度。小球的材质可用玻璃、甲基丙烯酸甲酯。不过对比起来，高密度（2.5g/mL）的玻璃球要比低密度（0.94g/mL）的甲基丙烯酸甲酯更有效。其试验结果参见图 5-108。

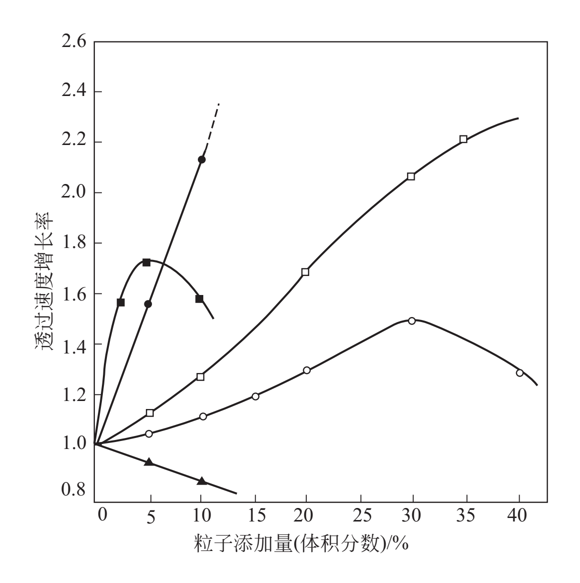


图 5-108　Bixler 等的湍流促进效果

○—70μmMMA球，UM-2膜;□—70μmMMA球，UM-10膜;■—100μm玻璃球，UM-2膜;●—100μm玻璃球，UM-10膜;▲—29μm玻璃球，UM-2膜

此外，对管形反渗透器来说，也可向进料液中填加微型海绵球，效果较好。不过，对板式和卷式组件来说，加填料的方法是不可取的，主要是有将流道堵塞的危险。

（3）装设湍流促进器

对于各式反渗透器的浓差极化消除措施，通常还可采用器内设置湍流促进器的办法。所谓湍流促进器一般系指可强化流态的多种障碍物。例如对管式组件而言，内部可安装螺旋挡板或圆球（参见后面内容图 5-136 和图 5-128）。对板式或卷式的反渗透组件可内衬网栅等物以促进湍流。实验表明，这些湍流促进器的效果很好。

图 5-109 为 Abcor 公司采用促进器后的效果。

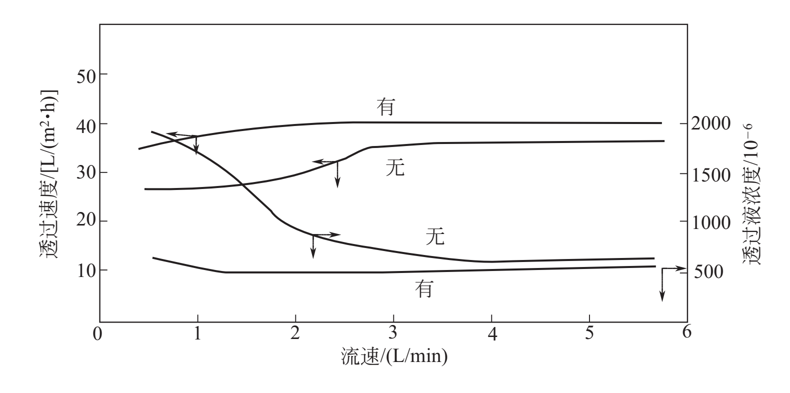


图 5-109　湍流促进器效果

又如国家海洋局第二研究所早期研制的板式淡化器，由于增设了鱼鳞网促进湍流，结果使

浓差极化比值降低了70%，大大提高了透水性能。湍流促进器的效果，一般可使系统的传质系数增加4～10倍。

不过也应看到，湍流促进器的缺点是系统的压力降增加，同时带来了拆洗的困难。采用时，需具体分析，全面权衡。

(4) 脉冲法

在消除浓差极化的措施中，脉冲流动是一种值得注意的方法。其流程如图5-110所示。

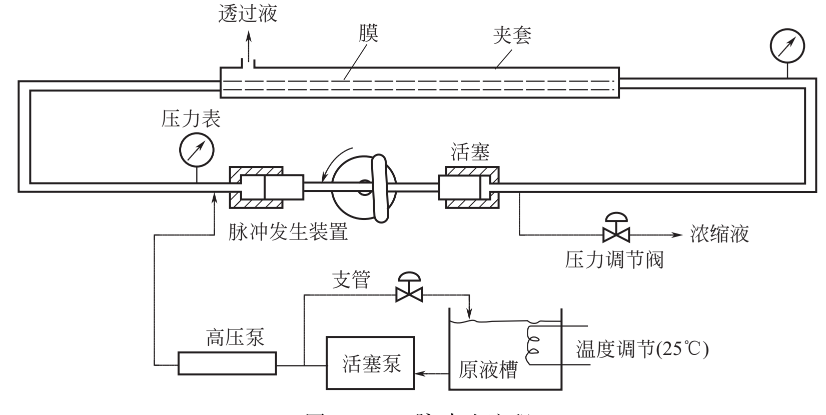


图5-110　脉冲法流程

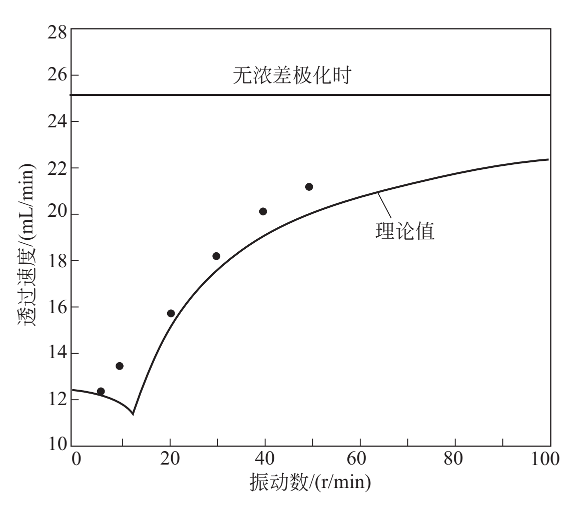


图5-111　脉冲导致的透水率增加

脉冲的振幅和频率不同，效果也不同。对流速而言，振幅越大或频率越高，透过速度也越大。根据以13.1mm直径的管状膜进行的实验表明：如果不施加脉冲，以10%蔗糖溶液在15cm/s的线速度下运转时，其透过速度为12.5mL/min，而在相同条件下，施以振幅为18.7cm，频率为50r/min的脉冲时，透过速度将增大到21.5mL/min（参见图5-111）。

在此实验中采用了相当于主泵的1/4～1/2动力的脉冲发生装置。虽然动力增加了25%～50%，但是，换来了透过速度提高70%的收益，有相当的经济价值。

(5) 搅拌法

应用广泛，特别在测试装置中是必定使用的一种方法。其做法主要是在膜面附近增设搅拌器，也可以把装置放在磁力搅拌器上旋转使用。试验表明，传质系数与搅拌器的转数成直线关系。

(6) 提高扩散系数

主要措施是提高温度。例如：Monge等将15%蔗糖溶液的液温由25℃提高到35℃和45℃时，透过速度分别增加了18%和48%。所得结果参见图5-112。

(7) 流化床

值得注意的是，为了强化膜过程中的界面传质效应，最近Van derwaal采用流化床进行了湍流促进试验。这是一种由内装七根直径为12mm和18mm的管式膜组件构成的流化床。床

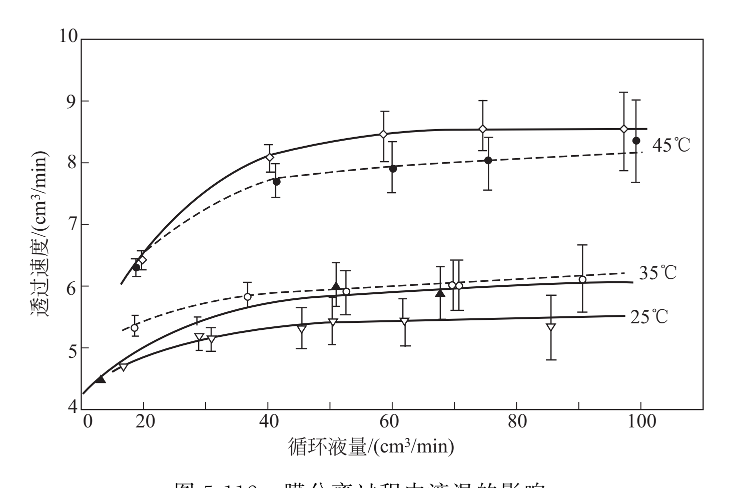


图 5-112 膜分离过程中液温的影响

▽▲◇—液温改变时；○●—膜背面加热时；⚲—实验值的幅度；
Δp=35.1kg/cm²; ϕ13mm管状膜；浓度为15%的庶糖溶液

内装有小颗粒（ϕ<0.7mm）的玻璃珠，在一定原水流速下形成流化状态。湍动主要是靠小玻璃珠与膜壁的不断碰撞，从而减薄界面层厚度，使传质系数大为增加。据报道这种流化床即使当线速度只有 1cm/s 也可看出效果。由检测数据表明：在取得与空心管具有相同传质系数的条件下，其所需能耗只相当于空心管的 5%。另外，据 Lai 等的研究报告认为：由于流化床控制了浓差极化，结果使反渗透过程中的脱盐率和透水率增高了 21.7%～35.8%。

据报道，荷兰已把流化床反渗透技术实际用于浓缩脱脂乳等液体食品的加工工业，所得效果若采用空心管需把流速提高 30 倍才行。

（8）超声波强化

超声波已成功地应用于膜分离过程中，超声空化作用有效地减弱了浓差极化现象并促进了物质的传递，使渗透通量大大增强。但必须注意到，超声辐射有时会导致膜结构变化甚至使膜表面受损。

5.3.2 膜污染[4,6,52]

膜污染不仅使膜的渗透率下降，而且使膜发生劣化，导致膜的使用寿命缩短。所以深入了解膜产生污染的各种原因，掌握防止膜污染的对策至关重要。这里仅就超过滤、微滤等膜过程在化工、医药、生物工程及食品工业中有广泛应用且膜污染严重的膜分离过程作为重点进行阐述。

5.3.2.1 膜污染的定义

膜污染是指处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质大分子由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞，使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。对于膜污染，应当说，一旦料液与膜接触，膜污染即开始：也就是说，由于溶质与膜之间相互作用而产生吸附，开始改变膜特性。对于微滤膜这一影响不十分明显，它以溶质粒子聚集与堵孔为主；而对于超滤，若膜材料选择不合适，此影响相当大，与初始纯水透水率相比，可降低 20%～40%。当然，操作运行开始后，由于浓差极化产生，尤其在低流速、高溶质浓度情况下，在膜面达到或超过溶质饱和溶解度时，便有凝胶层形成，导致膜的透过通量不依赖于所加压力，引起膜透过通量的急剧降低，在此种状态下运行的膜，使用后必须清洗，以恢复其性能，因此膜清洗方法的研究也是膜应用研究中的一个热点。

5.3.2.2　膜污染的起因

（1）粒子或溶质尺寸

当粒子或溶质大小与膜孔相近时，由于压力的作用，溶剂透过膜时，把粒子带向膜面，极易产生堵塞作用，而当膜孔径小于粒子或溶质尺寸时，由于横切流作用，它们在膜表面很难停留聚集，因而不易堵孔。另外，对于球形蛋白质、支链聚合物及直链线型聚合物，它们在溶液中的状态也直接影响膜污染；同时，膜孔径分布或分割分子量敏锐性也会对膜污染产生重大影响。

（2）膜结构

膜结构的选择也很重要。对于微滤膜来说，对称结构显然较不对称结构更易被堵塞。这是因为对称结构的微滤膜，其弯曲孔的表面开口有时比内部孔径还大，这样进入表面孔的粒子，往往会被截留在膜中；而不对称结构的微滤膜，因粒子都被截留在膜表面，不会在膜内部堵塞，易被横切流带走。即使在膜表面孔上产生聚集、堵塞，也可用反洗很容易冲走。对于中空纤维超滤膜，由于双皮层膜中内外皮层各存在孔径分布，因此使用内压时，有些大分子透过内皮层孔，可能在外皮层更小孔处被截留而产生堵孔，引起透水量不可逆衰减，甚至用反洗也不能恢复其性能；而对于单内皮层中空纤维超滤膜而言，因外表面为开孔结构，即外表面孔径比内表面孔径大几个数量级，这样透过内表面孔的大分子绝不会被外表面孔截留，因而抗污染能力强，而且即使内表面被污染，用反洗也容易恢复性能。

（3）膜、溶质和溶剂之间的相互作用

膜-溶质、溶质-溶剂、溶剂-膜相互作用的影响，其中以膜与溶质间相互作用的影响为主，其相互作用力可分为：

① 静电作用力　有些膜材料带有极性基团或可离解基团，因而在与溶液接触后，由于溶剂化或离解作用使膜表面荷电。它与溶液中荷电溶质产生相互作用；当二者所带电荷相同时，便相互排斥，膜表面不易被污染；当所带电荷相反时，则相互吸引，膜面易吸附溶质而被污染。

② van der Waals 力　它是一种分子间的吸引力，常用比例系数 H（Hamaker 常数）表征，与组分的表面张力有关，对于水、溶质和膜三元体系，决定膜和溶质间 van Der Waals 力的 Hamaker 常数为：

$$H_{213}=[H_{11}^{1/2}-(H_{22}H_{33})^{1/4}]^2 \tag{5-64}$$

式中，H_{11}、H_{22}和 H_{33}分别是水、溶质和膜的 Hamaker 常数，由上式可见，H_{213}始终是正值或零。若溶质（或膜）是亲水的，则 H_{22}（或 H_{33}）值增高，使 H_{213}值降低，即膜和溶质间吸引力减弱，较耐污染及易清洗，因此膜材料的选择极为重要。

③ 溶剂化作用　亲水的膜表面与水形成氢键，这种水处于有序结构。当疏水溶质要接近膜表面时，必须破坏有序水，这就需要能量，不易进行，而疏水表面上的水无氢键作用，当疏水溶质靠近膜表面时，挤开水是一个疏水表面脱水过程，是一个熵增大过程，容易进行，因此二者之间有较强的相互作用。

④ 空间立体作用　对于悬挂在膜面上的长链聚合物分子通过接枝聚合反应接上，在合适的溶剂化条件下，由于它的运动范围很大，所以作用距离要比上述作用力距离长得多，因而可以使大分子溶质远离膜面，而溶剂分子畅通无阻地透过膜，阻止膜面被污染。

（4）膜表面粗糙度、孔隙率等膜的物理特性

显然膜面光滑，不易污染，膜面粗糙，容易吸留溶质。必须注意的是溶液中溶质浓度、溶

液 pH 和离子强度、溶液温度、与膜接触时间、溶质分子大小和形状等会影响上述相互作用，从而影响膜污染过程。

5.3.2.3　膜污染的控制方法

控制膜污染影响因素，可以大大减小膜污染的危害，延长膜的有效操作时间，减小清洗频率，提高生产能力和效率，因此在用微滤、超滤等分离、浓缩细胞、菌体或大分子产物时，必须注意以下几点：

(1) 膜材料的选择

膜的亲疏水性、荷电性会影响到膜与溶质间相互作用的大小。一般来讲，静电相互作用较易预测，但对膜的亲疏水性测量则较为困难，尤其对生物发酵系统。通常认为亲水膜及膜材料电荷与溶质电荷相同的膜较耐污染。例如几种聚合物微孔膜对蛋白质 lgG 的吸附性列于表 5-45。

表 5-45　几种聚合物与微滤膜对蛋白质 lgG 的吸附性

聚合物种类	吸附量/(g/m^3)	亲疏水性	聚合物种类	吸附量/(g/m^3)	亲疏水性
聚醚砜/聚砜	0.5～0.7	疏水	再生纤维素	0.1～0.2	亲水
改性 PVDF	0.04	亲水			

为了改进疏水膜的耐污染性，可用对膜分离特性不产生很大影响的小分子化合物对膜进行预处理，如表面活性剂使膜表面覆盖一层保护层，这样可减少膜的吸附，但由于这些表面活性剂是水溶性的，且靠分子间弱作用力（van Der Waals）与膜粘接，所以很易脱落。为了获得永久性耐污染特性，人们常用膜表面改性法引入亲水基团，或用复合膜手段复合一层亲水性分离层，或采用阴极喷镀法在超滤膜表面镀一层碳。

(2) 膜孔径或截留分子量的选择

从理论上讲，在保证能截留所需粒子或大分子溶质前提下，应尽量选择孔径或截留分子量大点的膜，以得到较高透水量。但实验发现，选用较大膜孔径，因有更高污染速率，反而使长时间透水量下降。尽管其初始透水量较高，但不久后就迅速降低，透水率的稳定性差。

由上可知，对于不同分离对象，由于溶液中最小粒子及其特性不同，应当用实验来选择最佳孔径的膜。

(3) 膜结构的选择

这在前面已作简要讨论，通常原则是选择不对称结构膜较耐污染。

(4) 组件结构的选择

当待分离溶液中悬浮物含量较低，且产物在透过液中时，用微滤或超滤分离澄清，则选择组件结构的余地较大。但若截留物是产物，且要高倍浓缩时，选组件就要慎重。一般来说，带隔网作为料液流道的组件，由于固体物容易在膜面沉积、堵塞，而不宜采用；但毛细管式与薄流道式组件设计可以使料液高速流动，剪切力较大，有利于减少粒子或大分子溶质在膜面沉积，减小浓差极化或凝胶层形成。

(5) 溶液 pH 的控制

溶液的 pH 对蛋白质在水中的溶解性、荷电性及构型有很大的影响。一般来讲，蛋白质在等电点时，溶解度最低；而当偏离等电点时，溶解度将增加，并带电荷。Fane 等人用 PM30 聚砜膜超滤 0.1%牛血清蛋白，结果显示，在等电点时的蛋白质吸附量最高，膜的透水量最低，因此，用膜分离、浓缩蛋白质和酶时，一般把 pH 调至远离等电点（以不使蛋白质变性失活为限），结合选择合适的膜，可以减轻膜的污染。

（6）溶液中盐浓度的影响

无机盐是通过两条途径对膜产生重大影响的：一是有些无机盐复合物在膜表面或膜孔内直接沉积，或使膜对蛋白质的吸附增强而污染膜；二是无机盐改变了溶液离子强度，影响到蛋白质溶解性、构型与悬浮状态，使形成的沉积层疏密程度改变，从而对膜的透水率产生影响。Fane 等人用 PM30 膜超滤 0.1％牛血清蛋白时，发现 NaCl 的加入会增加膜对蛋白质的吸附，但透水率则随 NaCl 加入量增加而提高，这是因为 NaCl 的加入，改变了蛋白质构型与悬浮状态，形成较疏松的“凝胶层”的缘故。刘忠洲等在用超滤技术分离、浓缩青霉素酰化酶时，发现一定浓度的 NaCl 或 $(NH_4)_2SO_4$ 存在对酶有增液作用，对膜的透水率有改进，所以对于不同分离对象，合适的盐类型与浓度要用实验来确定。

（7）溶液温度的影响

温度对膜污染的影响尚不是很清楚，根据一般规律，溶液温度升高，其黏度下降，透水率应提高，但对某些蛋白质溶液，温度的升高，反而会使透水率下降。这是由于在较高温度时，某些蛋白质溶解性下降的缘故。

（8）溶质浓度、料液流速与压力的控制

在用超滤技术分离、浓缩蛋白质或其它大分子溶质时，压力与料液流速对膜透水率的影响，通常是相互关联的。当流速一定且浓差极化不明显之前（低压力区），膜的透水率随压力增加而近似直线增加。在浓差极化起作用后，由于压力增加，透水率提高，浓差极化随之严重，使透水率随压力提高呈曲线增加。当压力升高到一定数值后，浓差极化使膜表面溶质浓度达到极限浓度（饱和浓度 c_g）时，溶质在膜表面开始析出，形成“凝胶层”。此时，“凝胶层”阻力对膜的透水率影响起决定性作用，透水率几乎不依赖于压力，当料液中溶质浓度降低或料液流速提高时，可以升高达到 c_g 时的压力，透水率也提高，因此，对于溶质浓度一定时，要选择合适压力与料液流速，避免“凝胶层”形成，可得到最佳膜透水率，一些蛋白的 c_g 值列于表 5-46。

表 5-46　某些系统的 c_g 值

材　料	c_g	材　料	c_g
牛奶（脱脂）	22％，20％～22％，20％，25％	牛奶（全，3.5％脂肪）	9％～11％蛋白质
大豆萃取物	10％蛋白质	脱脂大豆粉萃取物	20％～25％蛋白质
乳清	30％，20％，28.5％	人血清蛋白	44％，24％，28％
免疫血清球蛋白	19％	牛血清蛋白	30％，20％
明胶	20％～30％，30％	鸡蛋白	40％
人血浆	60％	人血（HCT—21）	28.7％

5.3.2.4　膜污染的清洗方法

在任何膜分离技术应用中，尽管选择了较合适的膜和适宜的操作条件，但是，在长期运行中，膜的透水量随运行时间增长而下降的现象，即膜污染的问题必然产生。因此，必须采取一定的清洗方法，使膜面或膜孔内的污染物去除，达到透水量恢复，延长膜寿命的目的。

在清洗程序设计中，通常要考虑下面两个因素：

（1）膜的化学特性

膜的化学特性是指耐酸、碱性、耐温性、耐氧化性和耐化学试剂特性，它们对选择化学清洗剂类型、浓度、清洗液温度等极为重要。一般来讲，各生产厂家对其产品化学特性均给出简单说明，当要使用超出说明书的化学清洗剂时，一定要慎重，先做小实验看是否可能给膜带来

危害。

（2）污染物特性

这里主要是指它在不同 pH 溶液中，不同种类盐及浓度溶液中，不同温度下的溶解性、荷电性和它的可氧化性及可酶解性等。这样可有的放矢地选择合适的化学清洗剂，达到最佳清洗效果。

膜清洗方法通常可分为物理方法与化学方法。物理方法一般是指用高流速水冲洗，海绵球机械擦洗和反洗等，它们的特点是简单易行。近年来，新发展的抽吸清洗方法，具有不加新设备、清洗效果好的优点，受到人们青睐。另外，电场过滤、脉冲清洗、脉冲电解清洗及电渗透反洗研究十分活跃，具有很好效果。化学清洗通常是用化学清洗剂，如稀碱、稀酸、酶、表面活性剂、络合剂和氧化剂等，对于不同种类的膜，选择化学剂时要慎重，以防止化学清洗剂对膜的损害。选用酸类清洗剂，可以溶解除去矿物质及 DNA，而采用 NaOH 水溶液可有效地脱除蛋白质污染；对于蛋白质污染严重的膜，用含 0.5％胃蛋白酶的 0.01mol/L NaOH 溶液清洗 30min，可有效地恢复透水量。在某些应用中，如多糖等，温水浸泡清洗即可基本恢复初始透水率。

膜清洗效果的表征，通常是采用纯水透水率恢复系数（r）来表示，可按下式计算：

$$r=\frac{J_Q}{J_0}\times 100\% \tag{5-65}$$

式中　J_Q——清洗后膜的纯水透过通量；

　　J_0——膜的初始纯水透过通量。

表 5-47 介绍了各种膜的清洗技术。其中有一些传统方法，也有的是新提出来经过试验认为有效的措施。

表 5-47　反渗透膜的清洗技术

技　术	方　法	说　明
物理的	a. 机械的 b. 水力学的 c. 逆向流动 d. 空气/水冲洗 e. 声学的	泡沫塑料球清洗管道 切线速度改变：湍流促进器 减压和逆向流动（渗透） 每天降压冲洗 15min 超声波清洗
化学的	a. 向进料液中加添加剂 b. 低压下加添加剂冲洗	控制 pH 以阻止水解和污垢沉积，在 pH＝5 下，每升加入 1.32mL 的 5％NaClO；减少摩擦添加剂（聚乙二醇）和污秽；分散剂（硅酸钠） 络合剂（EDTA，六偏磷酸钠）；氧化剂（柠檬酸）；去垢剂（1％BIZ）；预涂层（硅藻土、活性炭和表面活性剂）；高浓度 NaCl（18％）
膜	a. 膜置换 b. 无机膜 c. 使活性不溶解酶贴附于膜 d. 聚电解质膜	原地膜置换 生物产生的保护膜 使污垢膜降解 复合膜，动态层技术

在探索高效清洗添加剂中得知：过硼酸钠等的效果极佳。例如：根据 Gulf 的工作表明：以过硼酸钠、EDTA 和 BIZ 等清洗后，透水率均恢复到原先的 80％～85％。其作用机理据说是，如果膜的“微孔”被一种叫做“超小胶体”的物质所堵塞的话，那么上述清洗剂将往返移动于“微孔”处，从而达到驱逐或溶解这些胶体的功能。

加入各种络合剂可成功地避免原水中特定物质的结垢，例如，次硫酸钠（保险粉）、热醋

酸、草酸、六偏磷酸钠等都是已知有效的药品。在具体操作中采用何种化学药剂为宜，须根据膜的材质、污染和结垢物的性质分别对待。例如：为消除因铁及碳酸盐引起的膜结垢，可添加柠檬酸。在提高 Loeb 膜的脱盐率和透水率方面，日本神户制钢公司提出了乙醇、丙酮、乙酸乙酯及各种芳香族化合物均有效的报告。例如，若把膜置于酞酸二甲酯-丙酮-水（0.5∶13∶17）的混合液内浸渍 40s 后，可取得脱盐率为 92.6%，水透过量为 $8.28\times10^{-4}g/(cm^2\cdot s)$ 的性能。

通过调节原水的 pH 也是一种防止污垢的有效方法。例如，对芳香聚酰胺中空纤维而言，由于它能耐较宽的 pH 范围，所以在消除铁及碳酸盐引起的膜结垢时，加氨使溶液的 pH 值达到 8～9 的程度将十分有效。

此外，也发现对某些胶状物质占支配地位的膜污垢，采用浓盐水（18%或 3.5mol/L 的 NaCl）循环流经污垢膜表面，取得了较好的清洗效果。其原理是：盐度的增加，使胶状物质间的排斥力减小，从而促进了絮凝作用。

5.3.3 前处理

如前所述，在以反渗透等膜法进行水处理时，一个严重的棘手问题就是膜的透水率将随着运转时间的加长而逐渐衰减。导致这种衰减是许多原因的综合结果。

为了维持反渗透等过程的脱盐率和透水能力在一个十分恒定的水平上，除从膜本体改进其力学性能外，很关键的课题是如何使膜表面不被污染。要想达到这一要求，通常有两条途径：第一是经常对膜进行物理和化学清洗，以维护膜表面的洁净。不过，这样做的结果，是带来过多的停工时间，同时增加了工厂的操作成本；第二是对未进反渗透器的原料水进行前处理，以去掉有可能导致污染的成分。这是目前工业上主要采用的方法。

前处理要求的程度，一般和反渗透膜组件的形式有一定关系。其中，中空纤维系统的要求最高而管式装置要求最低。

工业上经常采用的前处理过程如下：

① 地面水：氯化—絮凝—沉降—砂滤；

② 高硬度水：石灰或石灰碱软化—砂滤；

③ 低硬度水：砂和锰沸石过滤。

盐水中如果有机物含量过高，要用活性炭做附加过滤器。除上述措施外，必要时原料盐水中，将加硫酸以调节 pH 值；加六偏磷酸钠以从形成的沉积污垢中最大限度地降低 $CaSO_4$、铁和锰的氢氧化物含量。

由中间工厂操作经验表明：海水的前处理比苦咸水困难。这是因为当回收率超过 30%～40%时，海水中的少数盐类将达到饱和状态，而被沉淀出来，形成一层污垢，附着在膜表面上。此外，海水中尚含有大量有机物质（藻类、黏液和菌体等）和胶状氧化硅。在长期运转过程中，这些有机胶体将逐步在膜表面上黏附，大大妨碍膜的功能。同时，这些微生物往往会在砂滤中大规模繁殖而增大了砂滤层的阻力，使砂滤床的效率降低。

各种菌类若预先不去除干净，还会在装置内继续生长。尤为严重的是，它们以膜材料作为食物来源，使膜基质遭到破坏。在这种情况下，原料海水必须通氯气或采取其它措施杀菌，以消灭和抑制微生物的生长。同时，最好再经过硅藻土过滤器，以使水质进一步净化。此外，重金属的螯合剂、分散剂及少量聚合磷酸盐的添加，也都是十分有效的。

作为前处理的合格指标，浊度一般不能大于 0.1°。或者采用 0.45μm 的精密过滤器，于 66.661kPa（500mmHg）的真空度下，过滤 1L 原水的时间在 5min 以内（按 25℃换算）

亦可。

另外也可采用一种检测前处理水质的装置——堵塞指数检测器（参见图 5-113）。这为有效控制前处理系统的正常操作提供了方便。

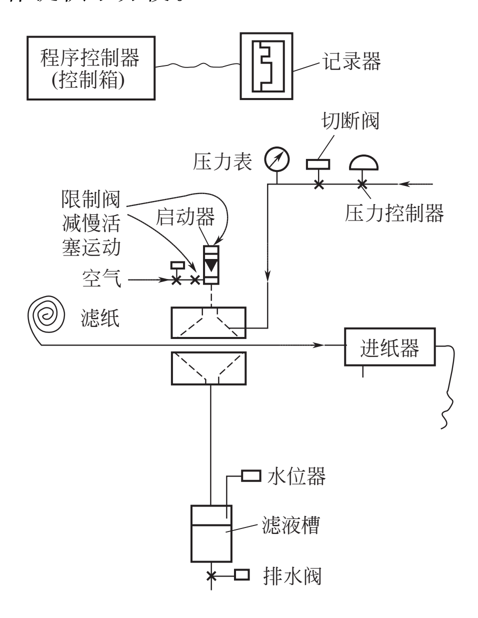


图 5-113　堵塞指数检测器

这种装置可以每隔 15min 自动取样和自动测定过滤 500mL 水样所需要的时间。其第一次与第二次水样所用的时间比值，就是堵塞指数。当指数值按下式计算低于 50%时，则认为水质合格。

堵塞指数为

$$P_0=\frac{t_1}{t_2}\times 100\% \tag{5-66}$$

式中　t_1——过滤第一个 500mL 水样所需时间；

t_2——过滤第二个 500mL 水样所需时间。

5.4　膜材料及制膜工艺简介[4,5]

5.4.1　膜材料

如前所述，近年来随着高科技的发展，分离膜的品种很多。这里根据膜的材质分成高分子膜和无机膜两大类进行介绍。

（1）高分子膜

在目前膜分离过程应用的分离膜中，高分子膜仍占主导地位。从已有的高分子膜的物理化学结构特性区分，大致可分为：多孔膜、均质膜、非对称膜、复合膜和荷电膜五种。

用作分离膜材料的高分子，应具有线型分支的或者仅仅稍有交联仍保持其溶解性的结构，不能用不溶性三维网状结构。

高分子从刚性玻璃态转变为柔软的橡胶态的温度 T_g 对于许多能提供高渗透选择性和渗透率的膜材料来说是一个基本性质。

高分子的极性在膜分离过程中起重要作用，例如，在反渗透膜中需要介电体，在电渗析膜中需要导电体。

高分子膜对各种物质的选择分离作用，不仅取决于膜材料与物质之间的相互作用，而且和膜的孔径大小、形状等物理结构因素有关。膜材料的选择和制备是一门复杂的科学和技艺，不同用途的膜要求各异。

迄今，已有几百种高分子被作为分离膜材料进行了研究，但真正用作商品分离膜的高分子不过数十种。表5-48列出了用于主要膜分离过程的高分子膜材料。

表5-48　商品聚合物膜

材　料	缩　写	过　程	材　料	缩　写	过　程
醋酸纤维素	CA	MF,UF,RO,D,G	聚丙烯腈-甲基丙烯基磺酸酯共聚物		D
三醋酸纤维素	CTA	MF,UF,RO,G	聚砜	PS	MF,UF,D,G
CA-CTA混		RO,D,G	聚苯醚	PPO	UF,G
混合纤维素酯		MF,D	聚碳酸酯		MF
硝酸纤维素		MF	聚醚		MF
再生纤维素		MF,UF,D	聚四氟乙烯	PTFE	MF
明胶		MF	聚偏氟乙烯	PVF2	UF,MF
芳香聚酰胺		MF,UF,RO,D	聚丙烯	PP	MF
聚酰亚胺		UF,RO,G	聚电解质络合物		UF
聚苯并咪唑	PBI	RO	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	UF,D
聚苯并咪唑酮	PBIL	RO	聚二甲基硅烷	PDMS	G
聚丙烯腈	PAN	UF,D			
聚丙烯腈-聚氯乙烯共聚物	PAN-PVC	MF,UF			

注：MF—微滤；UF—超滤；RO—反渗透；D—渗析；G—气体分离。

此外，共混聚合物（polymer blend）已成为开发新型高分子膜材料的一个重要途径。表5-49列出一些主要的共混聚合物膜材料。

表5-49　共混聚合物膜

醋酸纤维素-聚(磷酸酯)	Cellulose acetate-poly(phenylene oxide dimethyl phosphonate)
醋酸纤维素-聚(苯乙烯二甲基磷酸酯)	Cellulose acetate-poly(styrene dimethyl phosphonate)
醋酸纤维素-聚(4-乙烯基吡啶)	Cellulose acetate-poly(4-vinylpyridine)
二醋酸纤维素-三醋酸纤维素	Cellulose diacetate-cellulose triacetate
硝酸纤维素-聚乙烯基吡咯烷酮	Cellulose nitrate-polyvinylpyrrolidinone
甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物-聚(偏二氟乙烯)	Dimethylaminoethyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer-poly(vinylidene flouride)
聚(乙烯乙酸酯)-聚(偏二氟乙烯)	Poly(vinylacetate)-poly(vinylidene fluoride)
聚(丙烯腈)-聚乙烯基四唑	Poly(acrylonitrile)-polyvinyltetrazole
聚砜-聚乙烯基吡咯烷酮	Polysulfone-polyvinylpyrrolidinone
聚(丙烯酸甲酯)-聚3-氯-1,2-环氧丙烷	Poly(methyl acrylate)-Polyepichlorohydrin

（2）无机分离膜

无机膜的研制始于20世纪40年代。这种膜由于存在着不可塑性、受冲击易破损、成型性差以及价格较昂贵等缺点，长期以来发展不快。但是，随着膜分离技术及其应用的发展，对膜的使用条件提出了愈来愈高的要求，不少膜的催化反应要求在百度高温下进行。用于食品及生物制品的分离膜，要求具有耐高温蒸汽、多次清洗仍能保持分离性能不变的特性。其中有些显然是高分子膜材料不具备的。

近年来，无机分离膜的研究及应用愈来愈受到重视，并取得重大进展。无机膜包括陶瓷膜（Al_2O_3，SiO_2，ZrO_2）、微孔玻璃、金属膜和分子筛碳膜。最近的一个突破是ceramesh膜，

它是用溶胶-凝胶（sol-gel）法将超微 ZrO_2 烧结在 Ni 基金属网上，制得有一定韧性并可导电的复合膜。用铝阳极氧化制得的多孔对称及非对称无机膜是迄今表面孔隙率最大而孔分布最窄的分离膜。用有机物、无机物对无机膜进行表面改性的研究已经广泛展开。

5.4.2　制膜工艺

（1）高分子膜的制备

高分子膜可以被制成致密的或多孔的、对称的或非对称的。工业上实用的分离膜大都是非对称膜。这里着重介绍相转化法制备非对称膜的方法。

① 相转化法（phase inversion process）成膜工艺

a. 干法（或称完全蒸发法）　是相转化中最老的方法。首先将高分子溶于一双组分混合溶剂中。混合溶剂中大部分是易挥发的良溶剂，小部分是不易挥发的不良溶剂。将此铸膜液（casting solution）在玻璃板上铺展后，易挥发的良溶剂迅速逸出，留下的是不易挥发的不良溶剂和高分子，高分子将沉淀形成膜的结构。溶剂的蒸发-沉淀过程可以进行直至膜完全形成，也可中途停止而将带铸膜液的玻璃板浸入一沉淀槽中（含水或其它非溶剂）。简单的溶剂蒸发法在实际制膜中很少采用。

b. 热凝胶法（polymer precipitation by thermal gelation）　热凝胶法是利用一种潜在溶剂，它在提高温度时是一个溶剂，在较低温度下是一个非溶剂。潜在溶剂通常是含一个或两个具有一个极性亲水端基的烃链。铸膜液从高温冷却到低温，溶剂与高分子产生相分离，形成微孔结构，冷却速率是决定膜最终孔结构的关键参数。热凝胶法是最近相转化法制造高分子分离膜的重大进展。它可以应用于许多以前由于溶解度差而不能用相转化法制膜的高分子。目前，热凝胶法制膜主要用于聚烯烃，特别是聚丙烯上。

c. L-S 法　这是 20 世纪 60 年代初 Loeb 和 Sourirajan 在研究反渗透膜时发明的将高分子溶液浸入非溶剂浴中形成非对称膜的方法。高分子铸膜液和非溶剂（一般为水或水溶液）一接触，高分子即快速析出而形成极薄的致密皮层，它阻碍了水的快速深入，因而在致密皮层下面就形成了多孔层。L-S 法制成的膜的分离层厚度仅为 0.1～1μm，使透过膜的通量比最薄的均质膜增大 1～2 量级，它是分离膜发展的里程碑。

作为 L-S 法代表的醋酸纤维素反渗透膜，其制备程序大致如图 5-114 所示。

② 复合膜的制备工艺　1963 年 Riley 首先采用分别制备超薄皮层和多孔支撑层，然后再将二者进行复合的制膜新工艺，这种膜就叫复合膜。与非对称膜相比，复合膜具有以下特点：可以制成厚度仅为几百个埃的超薄皮层（非对称膜皮层一般为 0.25～1μm），因而大大提高了膜的透过速度；可以分别优选不同的材料制作超薄皮层和多孔支撑层，使它们的功能分别达到最优化；大部分复合膜可以做成干膜。

至今，绝大部分复合膜以聚砜多孔膜为支撑膜（基膜），但个别也有用聚丙烯或聚丙烯腈为基膜的。在支撑体上形成复合超薄致密皮层的方法大致有如下几种：

a. 聚合物溶液涂覆（coating）　将支撑膜的上表面与聚合物稀溶液接触，然后阴干或加热除去溶剂，使聚合物交联固化。

b. 界面缩聚　将基膜浸入聚合物的初聚体稀溶液中，取出并排去过量的溶液，然后再浸入交联剂的稀溶液中进行短时间的界面交联反应，最后取出加热固化。

c. 就地聚合　将基膜浸入含有催化剂并能在高温下迅速聚合的单体稀溶液中，取出基膜，排去过量的单体稀溶液，在高温下进行催化聚合反应。

d. 等离子体聚合　将某些能在辉光放电下进行等离子体聚合反应的有机或无机小分子直

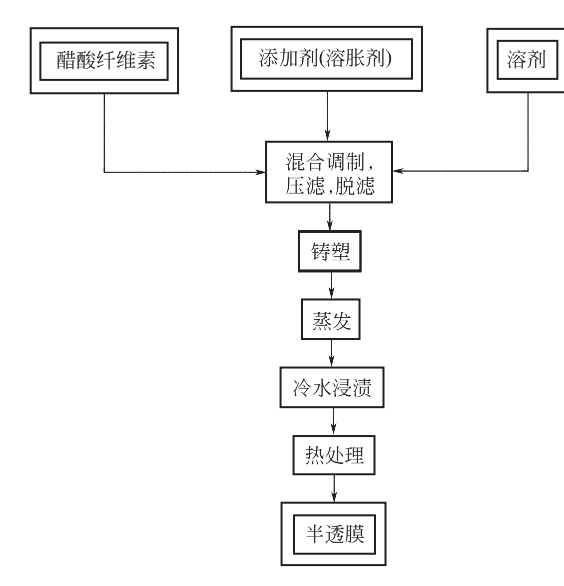


图 5-114　醋酸纤维膜的制备程序

接沉积在多孔基膜上，反应后得以等离子体聚合物为超薄层的复合膜。

e. 动力形成膜　以加压闭合循环流动的方式，使胶体粒子或微粒子附着沉积在多孔支撑体的表面上以形成薄层底膜，然后再用高分子聚电解质稀溶液，同样以加压闭合循环流动方式，将它附着沉积在底膜上，构成具有溶质分离性能、有双层结构的复合膜。

f. 水上延伸法　将高分子溶液铺展在水面上，形成超薄皮层，将此皮层覆盖在基膜上，形成复合膜。

③ 其它制膜工艺

a. 其它的制膜工艺还有烧结法、核径迹法、溶出法、拉伸法、表面化学改性法等。

b. 离子交换膜的制备　离子交换膜有非均相膜和均相膜两种。非均相离子交换膜一般是将磨细的离子交换树脂（约 250 目）与作为黏合剂的高分子材料混合后，加压成型。为了增加膜的强度，可在膜面上、下各加一块尼龙网布之类的增强材料。也有的将离子交换树脂细粉末分散在苯乙烯-丁二烯共聚物、聚碳酸酯、纤维素等溶液中。采用流延法成膜。

均相离子交换膜生产上常采用的方法有：涂浆法、块状聚合物切削法、流延法、含浸法、接枝法和直接处理法。

以上是平板膜的制造方法。也可以采用其它制法制成卷式、管式和中空纤维式膜。

（2）无机膜制备

① 陶瓷膜　陶瓷膜的制造主要有三种方法：烧结法；沥浸法；最新而重要的是溶胶-凝胶（sol-gel）法。溶胶-凝胶法先制备溶胶，有两种途径：一种称 Particulate 法，以相应的醇盐水解、解胶及陈化而得；另一种称 Polymeric 法，在大量含醇盐的醇溶液中引进水，使醇盐在分子水平上水解并聚合。

陶瓷微孔膜一般由 2～3 层组成，各层的孔径不同。

② 玻璃膜　玻璃膜的制造一般有两种方法：一种是分相法；另一种是溶胶-凝胶法，即加水使金属醇盐分解成溶胶，经放置，该溶胶成为凝胶物，再将凝胶加热处理成多孔凝胶，最后高温烧结成多孔膜。该法与分相法相比，玻璃原料的组成范围较广，容易薄膜化，膜的孔径也较均匀。

③ 金属膜　致密的金属膜主要指的是钯膜。钯（钯银）、银、钛、镍等金属能选择透过某种气体。25μm 厚的膜以压延制造，更薄的膜是在多孔体上以喷溅、电化学沉积、化学气相沉积等技术制造。

④ 分子筛碳膜　分子筛碳膜是将某些热固性聚合物如纤维素、酚醛树脂、氧化聚丙烯腈等经高温炭化及活化等步骤处理后所得到的一种类似于分子筛的新型膜。这种膜具有致密、均匀的孔结构，它比任何已知聚合物膜有高得多的选择透过性和热稳定性、耐有机蒸气和有机溶剂性，对于非氧化性酸类及碱类也有较好的承受能力。

无机膜还可以和有机高分子制成复合膜。

5.5 膜组件及膜系统设计

5.5.1 前言

各种膜分离装置主要包括膜组件、泵、过滤器、阀、仪表及管路等。所谓膜组件是将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内，在外界驱动力作用下能实现对溶质与溶剂的分离，就称该单元设备为膜组件［或简称组件（module)］。在膜分离的工业装置中，根据生产需要，通常可设置数个至数千个膜组件。

目前，工业上常用的膜组件形式主要有：板框式、圆管式、螺旋卷式和中空纤维式四种类型。

经验证明，一种性能良好的膜组件应具备以下条件：

① 对膜能提供足够的机械支撑并可使高压原料液和低压透过液严格分开；

② 在能耗最小的条件下，使原料液在膜面上的流动状态均匀合理，以减少浓差极化；

③ 具有尽可能高的装填密度（即单位体积的膜组件中填充较多的有效膜面积）并使膜的安装和更换方便；

④ 装置牢固、安全可靠、价格低廉和容易维护。

5.5.2 膜组件类型[4,8,48]

5.5.2.1 板框式

板框式也称平板式，主要因为它是由许多板和框（plate and frame）堆集组装在一起而得名，其外形和原理酷似普通的压滤机（filter press)。由于它能采用平膜，所以它是膜分离历史上最早问世的一种膜组件形式。

与管式、螺旋卷式及中空纤维式等相比，板框式膜组件的最大特点是构造比较简单而且可以单独更换膜片。这不仅有利于降低设备投资和运行成本，而且还可作为试验机将各种膜样品同时安装在一起进行性能检测。此外，板框式与管式类同，由于原料液流道的断面积可以适当增大，因此其压降较小，线速度可高达1～5m/s。而且不易被纤维屑等异物堵塞。为了促进板框式膜组件的湍流效果，有些厂家将原液导流板的表面设计成各式凹凸或波纹结构或于膜面配置筛网等物。

（1）系紧螺栓式

如图5-115所示，系紧螺栓式膜组件是先由圆形承压板、多孔支撑板和膜经黏结密封，构成脱盐板，再将一定数量的这种脱盐板多层堆积起来，用O形环密封，最后用上、下头盖（法兰）以螺栓固定而得（外观很像一台立式压滤机)。原水是由上盖进口流经脱盐板的分配孔，在诸多脱盐板的膜面上逐层流动，最后从下盖的出口流出。透过膜的淡水则流经多孔支撑板后，于承压板的侧面管口处被导出。

承压板可由耐压、耐腐蚀材料如环氧-酚醛玻璃钢模压制成，或由不锈钢、铜材等制成。

支撑材料的主要作用是支撑膜和为淡水提供通道。其材质可选用各种工程塑料、金属烧结板，也可选用带有沟槽的模压酚醛板等非多孔材料。

（2）耐压容器式

如图5-116所示，耐压容器式膜组件主要是把多层脱盐板堆积组装后，放入耐压容器中而成。原水是从容器的一端进入，浓水由容器的另一端排出。耐压容器内的大量脱盐板是根据设计要求串、并联相结合，其板数是从进口到出口，依次递减，以保持原水流速变化不大而减轻浓差极化现象。

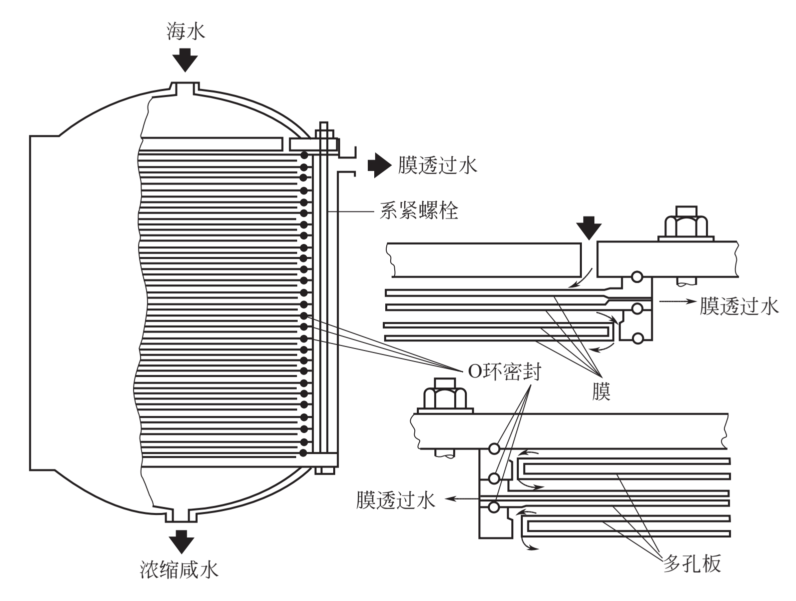


图 5-115　系紧螺栓式板框式膜组件构造

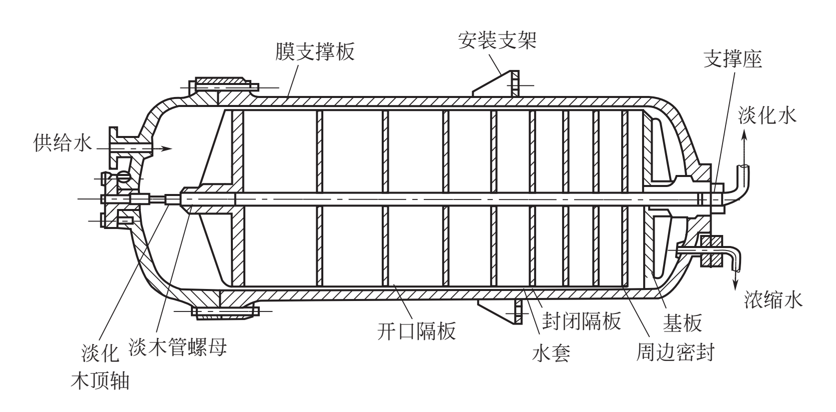


图 5-116　耐压容器式膜组件构造

以上两种板框式膜组件各有特长。系紧螺栓式结构简单、紧凑、安装拆卸及更换膜均较方便。其缺点是对承压板材的强度要求较高，由于板需要加厚，因而膜的填充密度较小。耐压容器式因靠容器承受压力，所以对板材的要求较低，可做得很薄，从而膜的填充密度较大，但缺点是安装、检修和换膜等均十分不便。

一般，为了改善膜表面上原水的流动状态，降低浓差极化，上述两种形式的膜组件均可设置导流板。

应当指出的是板框式膜组件和其它形式的对比，由于缺点较多（特别是填充密度较小），目前在工业上已较少应用。

（3）DDS 型板框式膜组件

DDS 型板框式膜组件为丹麦的 DDS（De Danske Sukkerfabrikker）公司首创，其结构属于上述系紧螺栓式的一种，主要基于板框过滤机的构想，再于其内部做了各种巧妙的设计而得。如今已在世界范围，特别是在欧洲取得了广泛的应用。

DDS 型板框式膜组件的种类和特性如表 5-50 所示。下面分别对其组件的构造作一简要介绍。

表 5-50　DDS 型板框式膜组件的种类与特性

型号	膜面积 /m²	最高操作压力	最高操作温度 /℃	单膜面积 /m²	流道高度 /mm	所 需 流 量
20	0.36～5.4	100	100	0.036	0.3～0.5	2～9L/min（膜段）
30	19	80	30	0.1	0.8～1.0	15～20L/min（膜段）
35	9～42	15	100	0.15	0.4～0.5	15～25L/min（板）
40	4～28	50	50	0.2	0.3～0.5	12～16L/min（膜段）

① 20 型和 40 型　20 型和 40 型是该公司最早的型号。如图 5-117(a) 所示，这是一种两侧贴着膜，内部设有透过液流道，外沿装有导出细管的圆形板和一种表面凹入较浅沟槽的圆形板框交替重叠在一起，顶部与底部各有一个不锈钢法兰盘的装置。板与框堆集的中心由一根大型中心螺栓串通并借助油压系紧。由于原料液是依次从最初一块板的表面一直流到最后一块板的膜表面而逐步变成浓缩液被导出，所以此时是各膜板被串联连接的方式。如果想并联使用，只需在一组膜段（section）和另一组膜段之间，插放一块设有原料液入口和浓缩液出口的中间法兰并进行必要的外部配管，就可以组合成任意流程。其中 20 型的膜直径为 20cm，作为中间试验用；40 型的膜直径为 40cm，作为工业生产用。

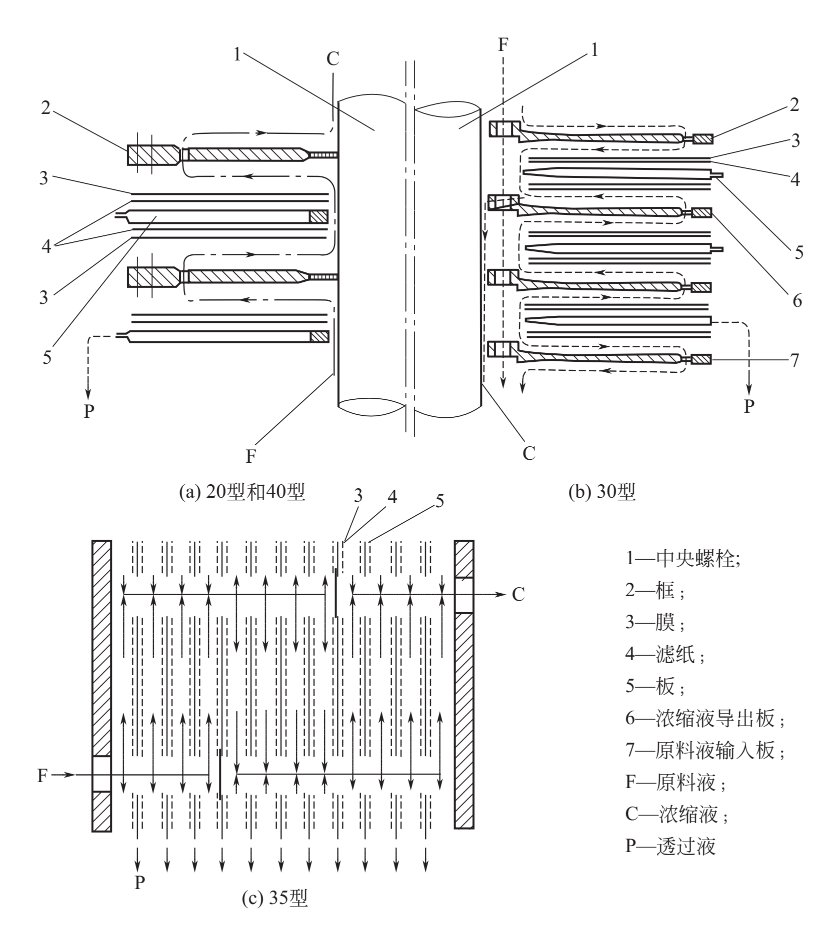


图 5-117　DDS 型板框式膜组件的断面

② 30 型　此型为后来推出的型号，其膜直径为 30cm。如图 5-117(b)、图 5-118 及图 5-119 所示，此型的板框形状有所不同，在其中心附近由于众多板框的重叠堆积，将分别形成原

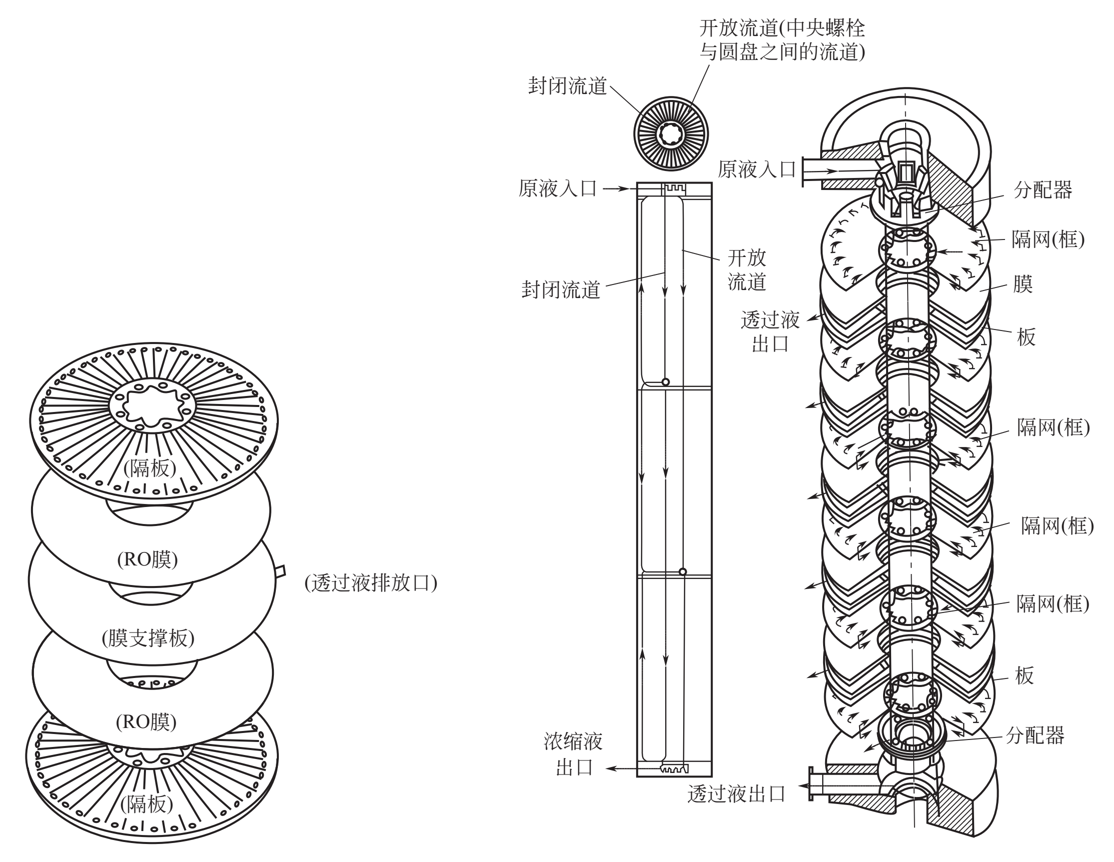


图 5-118　DDS 30 型的隔板、膜及支撑板　　　　图 5-119　DDS 反渗透组件 30-19-3 型的结构与流向

料液管和浓缩液管。由于将原料液管的一部开口变为原料液输入板 7 和将浓缩液管的一部开口变为浓缩液导出板 6，可起到与 40 型中间法兰相同的作用，所以和 40 型相比就省去了昂贵而且占据一定膜面积的中间法兰和外部配管。

③ 35 型　这是一种近期才被实用化的新型膜组件。如图 5-117(c) 所示，此型去掉了上述 20 型、40 型中的中心螺栓和框，板是一种开有两个大孔的椭圆形支撑板。其中一个孔是原料液的入口，当大量板堆集以后，便形成一根原料液的管，另一个孔则是浓缩液的出口。因此，这种 35 型和其它型不同，最初各膜板是被并联堆积连接的，当如此连接到一定数目的板所形成的原液侧孔采用制止盘（盲板 stop disk）堵死后，那么到该处就被称为一段，此段与下一段相连就是串联。

另外，在板的表面上镶有从一个孔向另一个孔呈放射状的多根凸缘。由于膜在液压作用下被紧紧贴在板上，于是凸缘和凸缘之间便成了液体的流道。由于不存在框板，所以此时的流道全部由膜所围绕，因而，此型具有使单位膜面积的流道长度和液体的滞留（hold up）量都大为减小的优点。

图 5-120～图 5-126 为板框式膜组件在各方面应用中的具体结构示意。

5.5.2.2　圆管式

所谓圆管式膜是指在圆筒状支撑体的内侧或外侧刮制上半透膜而得的圆管形分离膜。其支撑体的构造或半透膜的刮制方法随处理原料液的输入法及透过液的导出法而异。

最早的管式膜是由美国 Havens Industries(HI) 公司于 1961 年开发的。它是先以浸渍于

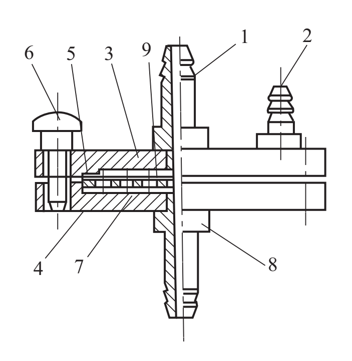


图 5-120　单板板框式过滤器

1—进口接头；2—放气接头；3—上盖；4—底座；
5—O 形密封圈；6—螺栓；7—支撑板；8—出口接头；9—膜

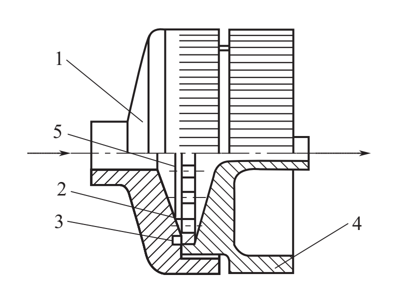


图 5-121　针头过滤器

1—进口接头；2—支撑板；3—O 形密封圈；
4—出口接头；5—膜

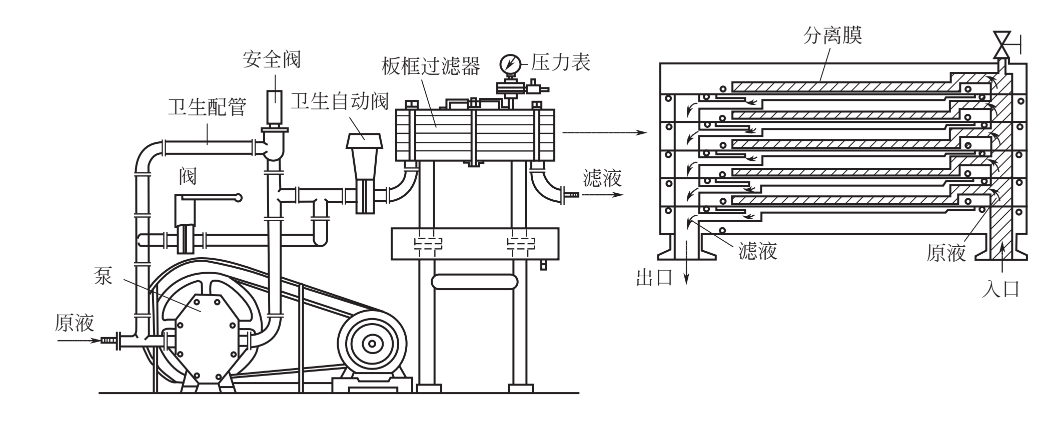


图 5-122　多段板框式 ϕ293mm 膜过滤装置
（右上为膜组件内部的结构示意）

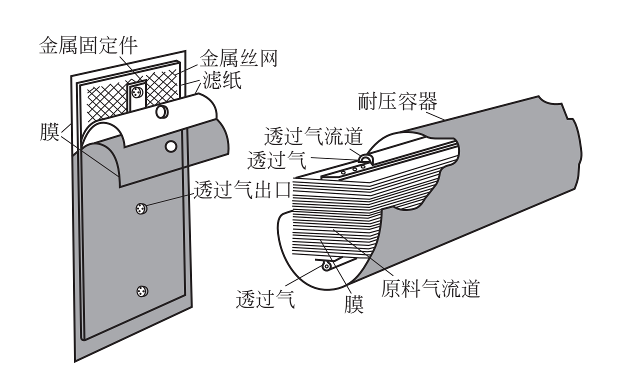


图 5-123　美国 Union Carbide 公司开发的板框式氦气分离器

树脂中的玻璃纤维材料编织成内管，然后向其内侧铸膜而得。

初期的膜组件是由内径为 12.7mm，长为 2.44m 的 7 根膜管成束组装在管板上，并以终端将 7 根膜管串联连接构成。整个管束外部套以塑料制外壳，透过液则于此壳内汇集最后由端部导出。该组件现已被称为 OSMOTIK 组件。系由内径为 12.7mm 的玻璃纤维管 18 根构成，管内插有塑料制芯棒（volume displacement rod），主要是为了增加湍流效果和节能。图 5-124 为该组件的结构示意。

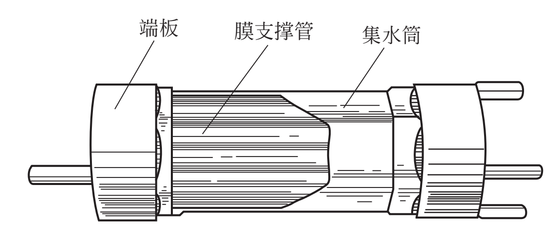


图 5-124 Havens 型管式组件的构造

在实际应用中，经常是将一定数量的膜管按一定方式联成一体，其外形极似列管式换热器。

管式膜组件的形式较多，按其连接方式一般可分为单管式和管束式；按其作用方式又可分为内压型和外压型。

（1）内压型单管式

典型结构如图 5-125 所示。

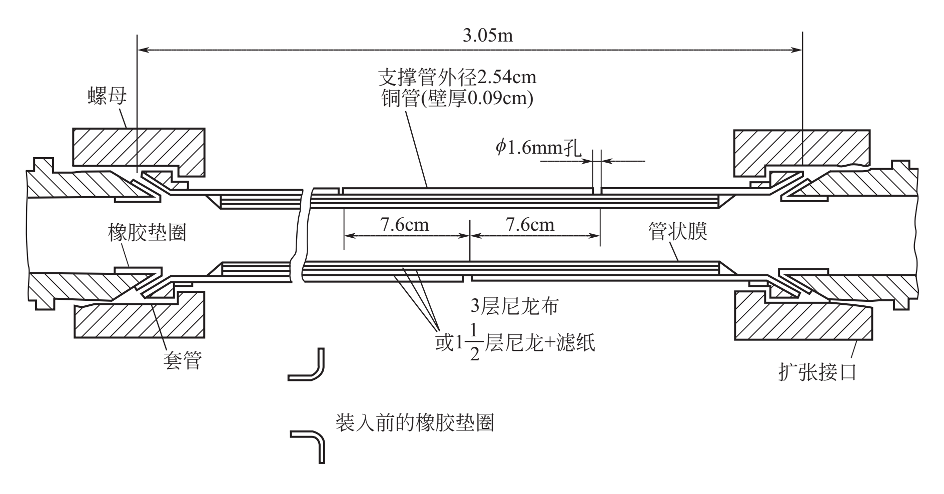


图 5-125 内压型单管式反渗透膜组件

这是一种所谓的 UCLA 型的单管膜组件，系由美国 California 大学的 Loeb 于 1964 年开发。膜管是裹以尼龙布、滤纸一类的支撑材料并被镶入耐压管内。膜管的末端做成喇叭形，然后以橡皮垫圈密封。原水系由管式组件的一端流入，于另一端流出。淡水透过膜后，于支撑体中汇集，再由耐压管上的细孔中流出。许多管式组件被并联或串联组成单管式反渗透组件。当然，为了进一步提高膜的装填密度，也可采用同心套管式组装方式。

（2）内压型管束式

内压型管束式膜组件的典型结构如图 5-126 所示。首先是在多孔性耐压管内壁上直接喷注成膜，再把许多耐压膜管装配成相连的管束，然后把管束装置在一个大的收集管内，即构成管束式淡化装置。原水是由装配端的进口流入，经耐压管内壁的膜管，于另一端流出。淡水透过膜后由收集管汇集。

图 5-127 为 Havens 型膜组件的连接示意。它是把 3～5 根组件串联连接在一起构成一组，然后将原料水通入即可。

图 5-128 为 American standard 型管式膜，也是内压型的一种，为 American standard 公司首创，后来由 Abcor 公司承接。管膜的外部是以玻璃纤维树脂材料构成的内径为 12.7mm，长

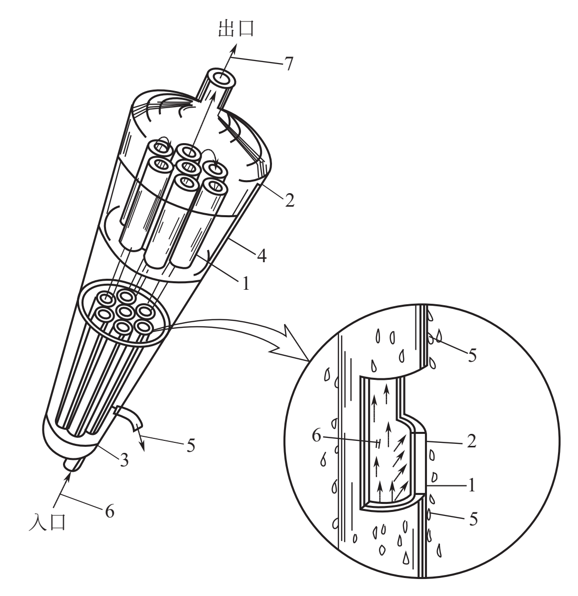


图 5-126　内压型管束式反渗透膜组件的结构

1—玻璃纤维管；2—反渗透膜；3—末端配件；4—PVC 淡化水搜集外套；
5—淡化水；6—供给水；7—浓缩水

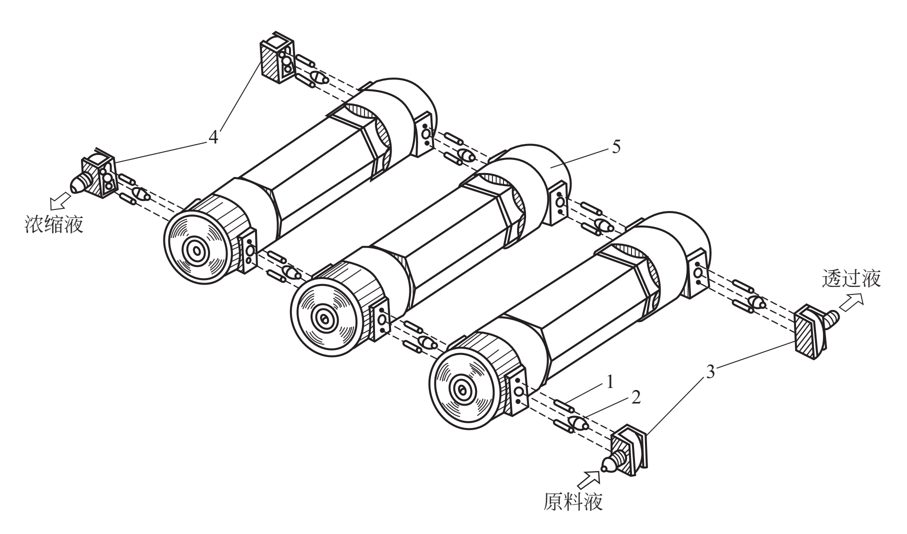


图 5-127　Havens 型膜组件的连接

1，2—连接用元件；3，4—软管接头；5—膜组件

为 1.5m 的支撑体。膜组件是由 14 根或 20 根膜管组装在同一管板上并以终端板串并连接而成。使用时将填充为促进湍流的一定量的塑料球以后运行。这种组件的另一特点是，在必要时，管膜可以单独从支撑管中被拉出进行更换。

另外，在管式组件中还有一种树脂黏结砂芯支撑管，膜是直接在砂芯孔内塑成。砂芯既起支撑作用，也起集水作用。为了防止原水进入渗透水中，可采用新的化学张膜法，将膜管密封固定在砂芯的端部表面上确保不漏（参见图 5-129）。

除此之外，属于内压管式组件的还有一种 HTS（helical tubular segment）型盘管式膜组件，是由 Fhilco-Ford 公司开发的。其主要结构是在以玻璃纤维制成的多孔管内制成膜，然后

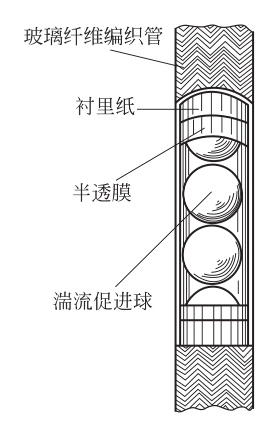


图 5-128　American standard 型管式膜的构造

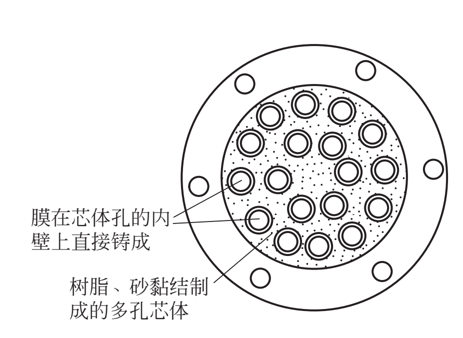


图 5-129　树脂黏结砂芯管支撑体的端部平面

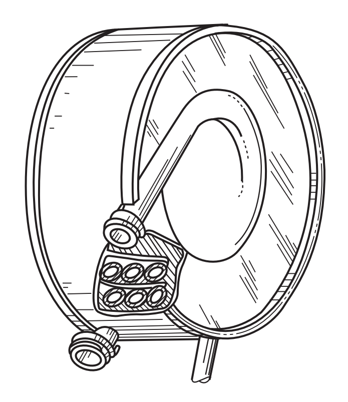


图 5-130　HTS 型盘管式膜组件

把膜管卷成螺旋形并填装在一个常压容器里（参见图 5-130）。

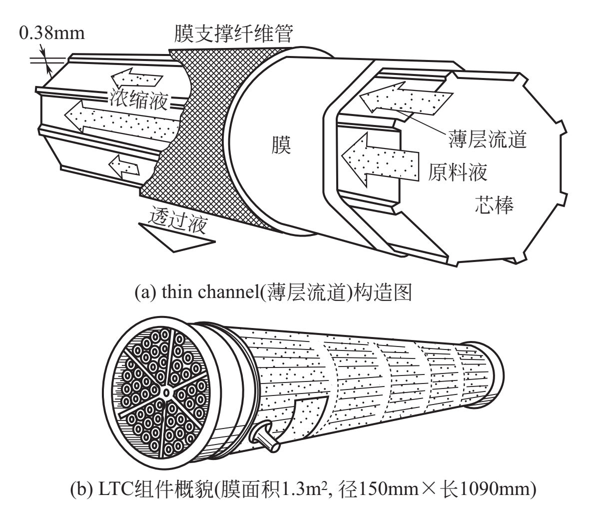
原水由管内流动，淡水由容器的出口流出。标准商品规格是：直径为 25.4cm，长度为 15.2m，有效面积为 1.1m^2。卷曲管束的直径为 50.8cm，厚度为 15.2cm，重 7.7kg，耐压约 6.8MPa。

图 5-131 为 Romicon 公司开发的 LTC 型圆管式超滤膜组件。从原理上讲虽属内压型管式的一种，但在构造上不同的是在膜管内装有一根八角形的芯棒（volume displacement rod）。芯棒的周边表面刻有深度为 0.38mm 或 0.76mm 的沟槽，膜被卷绕在芯棒的周围。原料液则在此沟槽和膜之间的狭窄流道中通过。因此，它也可被称为薄层流道（thin channel）型。膜的外部缠有一层耐压增强布，透过液将由其外部渗出。如图中（b）所示，每个组件内装有 60 根这种膜管。组件的直径为 150mm，长度为 1090mm，膜面积为 1.3m^2，膜材料为合成聚合物。

（3）外压型管式

外压型管式与内压型管式相反，分离膜是被刮制在管的外表面上，水的透过方向是由管外向管内。

图 5-132 为 Universal water 型外压管式组件，其制法首先是以在管体上开有许多细孔，直径为 25.4mm，长度为 1194mm 的圆管作为支撑体，然后于其表面上衬以布或合成纸，最后再用带状平膜作螺旋形缠绕，重叠处用胶黏剂黏结密封即得。若想变为多管式，只需将一定数量的这种膜管组装到管板上，然后全体放入圆筒容器中（参见图 5-133），内设隔板构成如同



(a) thin channel(薄层流道)构造图

(b) LTC组件概貌(膜面积1.3m², 径150mm×长1090mm)

图 5-131　Romicon 公司的 LTC 型组件的构造

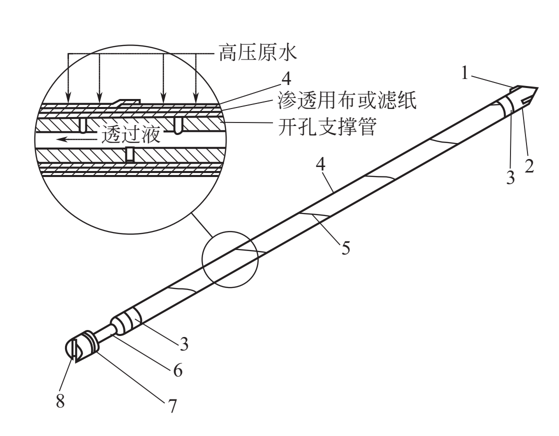


图 5-132　外压型单管膜组件

1—装配翼；2—插座接口；3—带式密封；4—膜；5—密封；6—透过液管接口；7—O 形密封环；8—滤过水出口

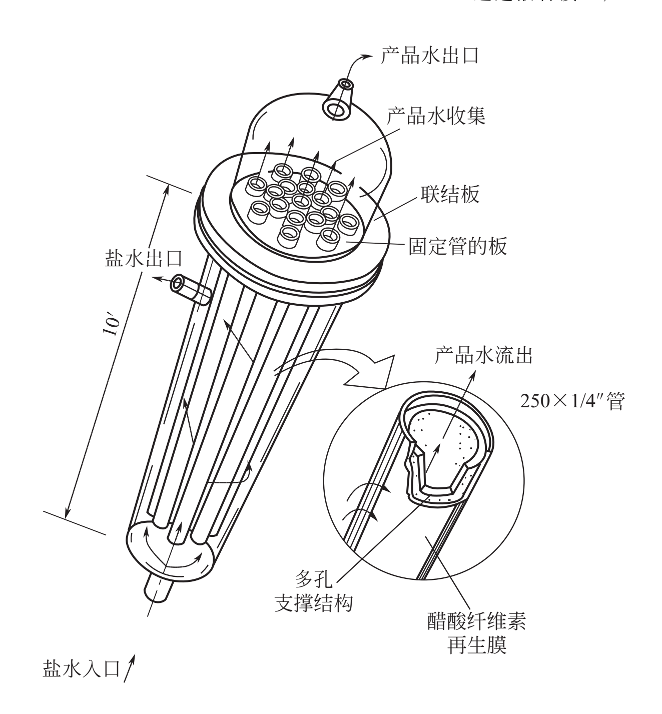


图 5-133　多管外压型 shell and tube 组件

多管式换热器的样子。操作时，原料液通向膜管的外侧，在压力作用下，由管板侧即可导出透过液。膜为醋酸纤维素制造，可用于反渗透和超过滤等过程。

图 5-134 是一种特殊的外压型管式膜组件结构。其内部基本上和上述 LTC 型的膜管类似，也有一根芯棒。材料是烧结聚氯乙烯或陶瓷，也可采用刻有流水沟槽的聚丙烯棒等。棒的表面是以特丽纶线编织包覆，然后于其上面涂覆反渗透膜（参见图 5-135）。

早期，因外压型管式装置的流动状态不好，单位体积的透水流量小，且需耐高压的容器，采用者不多。但后来，由于改用了小口径细管（直径约 0.15～0.6cm）和某些新工艺，结果提

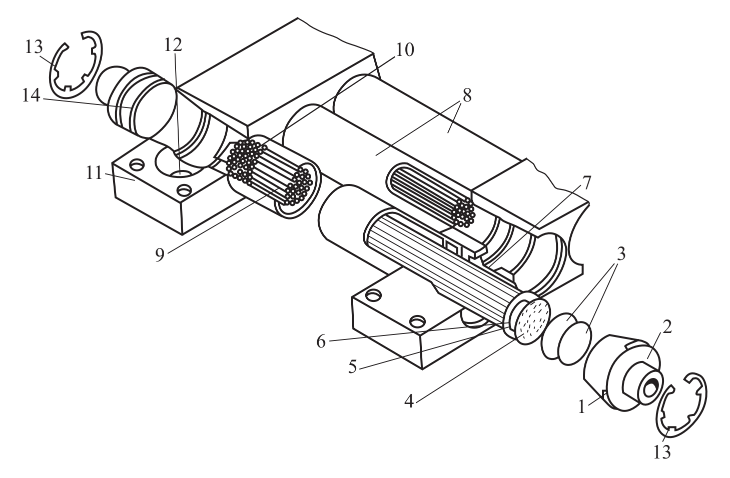


图 5-134　外压型管式“芯棒”膜组件

1—O-环密封；2—产品环；3—网状圆盘；4—隔离圆盘；5—杯封；6—管板；
7—盐水迁移水门；8—耐压壳体；9—涂膜后的棒束；10—棒封；
11—管板（进料端）；12—盐水入口；13—簧环；14—盖帽

高了膜的装填密度，增大了单位体积的透水量，且膜的装拆更换较易。与内压型相比，膜更能耐高压和抗较大的压力变化，因而，该种形式又有了新的发展。

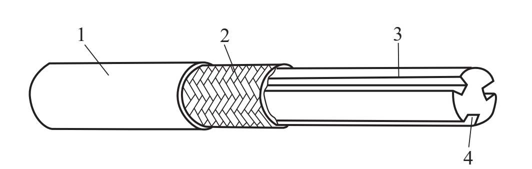


图 5-135　槽棒式膜支撑体

1—膜；2—特丽纶编织层；
3—3.2mm 直径聚丙烯棒；4—流水槽

管式反渗透膜组件中耐压管的直径一般在 0.6～2.5cm。材料常用的有两类：

① 多孔性玻璃纤维环氧树脂增强管或多孔性陶瓷管；

② 非多孔性但钻有小孔眼（直径约 0.16cm）或表面具有淡水汇集槽的增强塑料管、不锈钢管或铜管。

管式组件中的接头和密封是一个关键问题。单管式用 U 形管连接，采用喇叭口形，再用 O 形环进行密封。至于管束式的连接，主要靠管板和带螺栓的盖。管板上配有装管的管口，盖内有匹配好的进出口和适当的密封元件。

影响管式组件成本的主要水力学参数是：管径、进口流速、回收率、原水浓度、操作压力和速度比（管出口与进口的流速比）等。

管式膜组件的优点是：流动状态好，流速易控制，安装、拆卸、换膜和维修均较方便。而且能够处理含有悬浮固体的溶液。同时，机械清除杂质也较容易。此外，合适的流动状态还可以防止浓差极化和污染。

管式膜组件的不足之处是：与平板膜比较，管膜的制备条件较难控制。同时，采用普通的管径（1.27cm）时，单位体积内有效膜面积的比例较低。此外，管口的密封也比较困难。

为了消除各式膜组件中的浓差极化现象，通常可采用器内设置湍流促进器的措施。对管式膜组件而言，可于其内部安装螺旋形挡板。实验表明，这些湍流促进器已取得了一定效果。如图 5-136 所示，当对内压式管式膜组件装入湍流促进用螺旋体后，浓差极化现象有明显改善。

为了过滤大量液体，国内外的微滤膜市场上还销售着一种折叠型筒式过滤装置，主要做法是将膜折叠起来，使单位体积中的膜面积增大，因而提高了过滤效率。

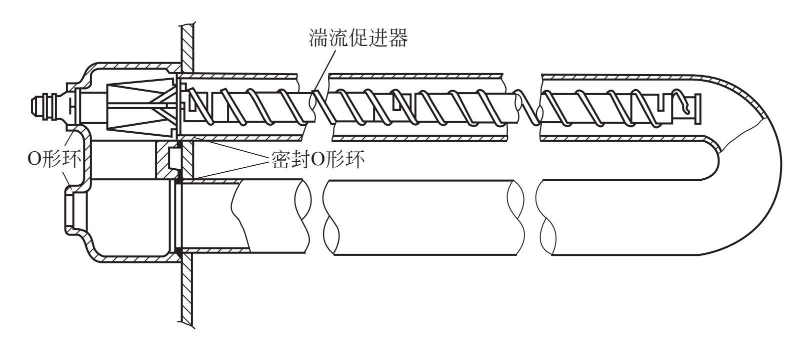


图 5-136　装有湍流促进器的管式膜组件

5.5.2.3　螺旋卷式

螺旋卷式（简称卷式）膜组件主要是由美国 Gulf General Atomics（GGA）公司于 1964 年开发成功。它的结构是由中间为多孔支撑材料，两边是膜的“双层结构”装配组成的。其中三边被密封而黏结成膜袋状，另一个开放边与一根多孔中心产品水收集管（集水管）密封连接，在膜袋外部的原水侧再垫一层网眼型间隔材料（隔网），也就是把膜-多孔支撑体-原水侧隔网依次叠合，绕中心集水管紧密地卷起来，形成一个膜卷（或称膜元件），再装进圆柱形压力容器里，就构成一个螺旋卷式膜组件（参见图 5-137）。

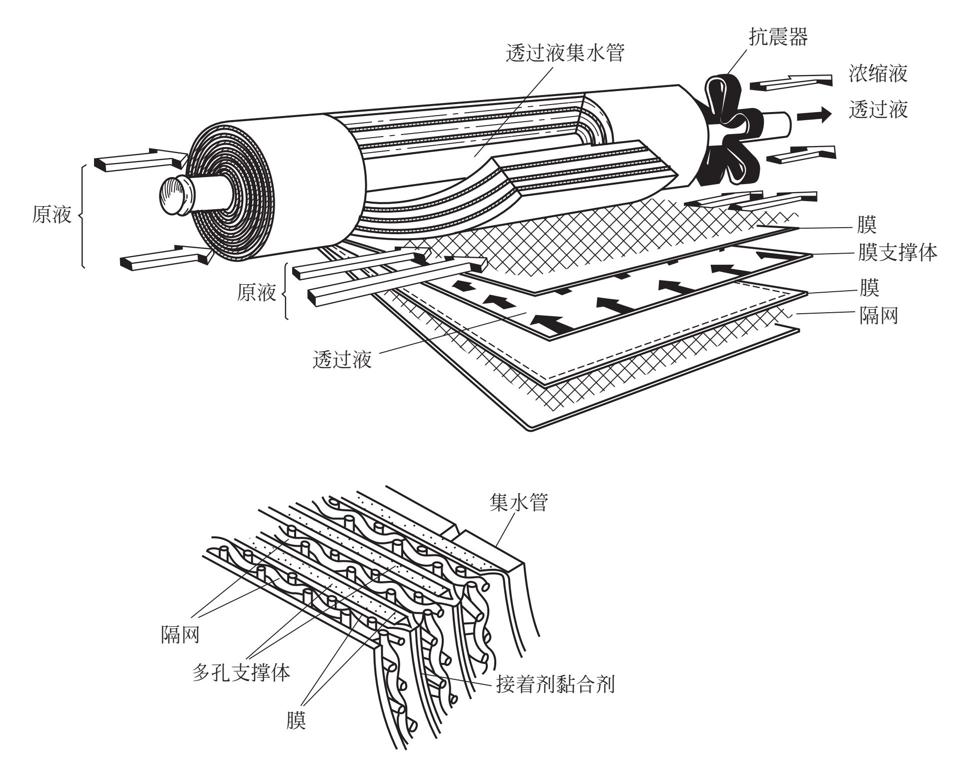


图 5-137　螺旋卷式膜组件的构造

在实际应用中，通常是把几个膜元件的中心管密封串联起来，再安装到压力容器中，组成一个单元。原料液（原液）及浓缩液沿着与中心管平行的方向在隔网中流动，浓缩后由压力容器的另一端引出。透过液（产品水）则沿着螺旋方向在两层膜间（膜袋内）的多孔支撑体中流动，最后汇集到中心集水管中而被导出（参见图 5-137 和图 5-138）。

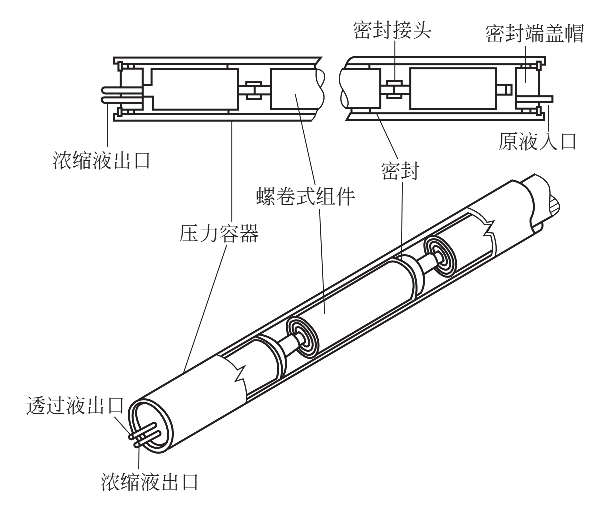


图 5-138　螺旋卷式组件的装配

为了增加膜的面积，可以增加膜的长度。但膜的长度增加，透过液流向中心集水管的路程就要加长，从而阻力就要增大。为了避免这个问题，在一个膜组件内可装几叶（2 叶、4 叶或更多）的膜，如此既能增加膜的面积，又不增大透过液的流动阻力。一叶型与二叶型的螺旋卷式组件的结构参见图 5-139。

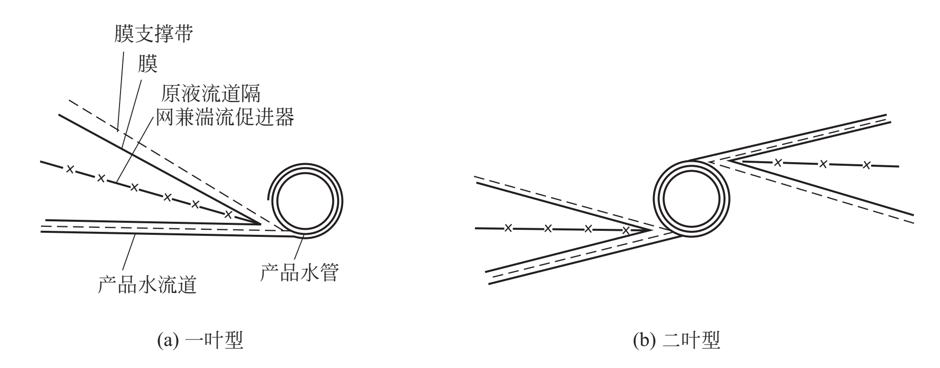


图 5-139　螺旋卷式组件结构的形式

（1）螺旋卷式膜组件在使用中应注意的问题：

① 中心管主要折弯处的泄漏；

② 膜及支撑材料在黏结线上发生皱纹；

③ 胶线太厚可能会产生张力或压力的不均匀；

④ 支撑材料移动会使膜的支撑不合适，平衡线发生移动（偏离）；

⑤ 由于膜的质量不合格，膜上有针孔。

以上几点都会使膜组破裂，产生泄漏。由此可见，螺旋卷式组件主要是应选择合适的支撑材料及膜的边缘与多孔支撑材料的黏结密封问题。

（2）膜组件的部件和材料

① 集水管：可用铜管、不锈钢管或聚氯乙烯管制成。

② 透过液（产品水）侧的支撑材料的作用是：

a. 支撑膜。

b. 为透过液提供多孔及少许压力降的通道。早期的支撑材料是用 SiO_2 颗粒与其它支撑体

形成的多孔层，不过，尖利的颗粒边缘会刺破膜，所以，后来采用玻璃微粒层，中间颗粒大（0.1～0.2mm），表面颗粒小（0.015～0.06mm），在表面上再加一层微孔涤纶布组合而成，这是常用的支撑材料。美国GGA公司还用蜜胺甲醛增强的菱纹编织品制成新的支撑材料。这种材料阻力小，厚度薄。

③ 原液侧隔网材料：必须综合考虑浓差极化与压力降之间的关系而确定合适的厚度。

（3）黏结密封问题

有效的黏结剂是聚酰胺凝固环氧树脂。黏结密封时，膜与支撑材料的边缘必须有足够的胶渗入，否则在装配时支撑材料或膜将产生折痕或皱纹，从而就可能在密封边缘或端头处产生漏洞。胶的涂刷要全面、均匀，两条胶线互相之间要并排，否则黏结剂就不能完全渗透，从而密封边缘就可能渗漏。要严格控制使用黏结材料的性质，以使胶线同膜达到牢固黏结。

目前，螺旋卷式组件的制作厂家一般都实现了机械化。例如采用一种0.91m的辊压机，连续喷胶使膜与支撑材料黏结密封在一起并卷成筒，牢固后不必打开即可使用，这就避免了人工制作时的许多缺点，大大提高了卷筒的质量。

影响螺旋卷式装置成本的主要水力学参数是：原液浓度、进口流速、回收率、操作压力和隔网的厚度等。

螺旋卷式装置的主要优点是结构紧凑，单位体积内的有效膜面积大（830～1660m^2/m^3）。卷式组件的缺点是当原液中含有悬浮固体时使用有困难；此外，透过侧的支撑材料较难满足要求，不易密封，同时膜组件的制作工艺复杂、要求高，特别是用于高压操作时，难度更大。

5.5.2.4 中空纤维式

中空纤维是一种极细的空心膜管，无须支撑材料，本身即可耐很高的压力。从宏观来看，实际上是一根厚壁的环柱体。纤维的外径有的细如人发，约为50～200μm，内径为25～42μm。其特点是具有在高压下不产生形变的强度。

中空纤维膜组件的组装是把大量（有时是几十万根或更多）的中空纤维膜弯成如图5-140和图5-141那样的U形，而装入圆筒形耐压容器内。纤维束的开口端被密封成环氧树脂的管板。纤维束的中心轴部安装一根原料液分布管，使原液径向均匀流过纤维束。纤维束外部包以网布使纤维束固定并促进原液的湍流状态。淡水透过纤维的管壁后，沿着纤维的中空内腔经管板放出，浓缩原水则在容器的另一端排出。

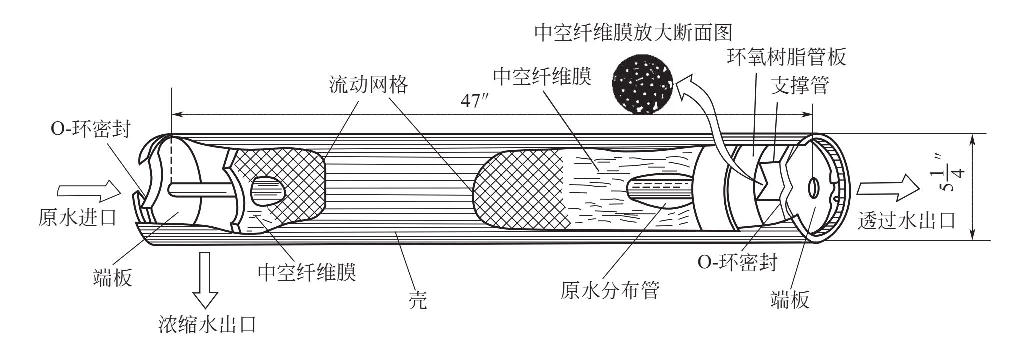


图5-140　中空纤维式膜组件结构（1）

高压原料液在中空纤维的外部流动有如下的好处：首先，纤维壁承受的向内压力要比向外抗张力大；其次，原液在纤维的外部流动时，如果一旦纤维强度不够，只能被压瘪，直至中空内腔被堵死，但不会破裂，这就防止了透过液被原料液污染。反过来，若把原液引入这样细的

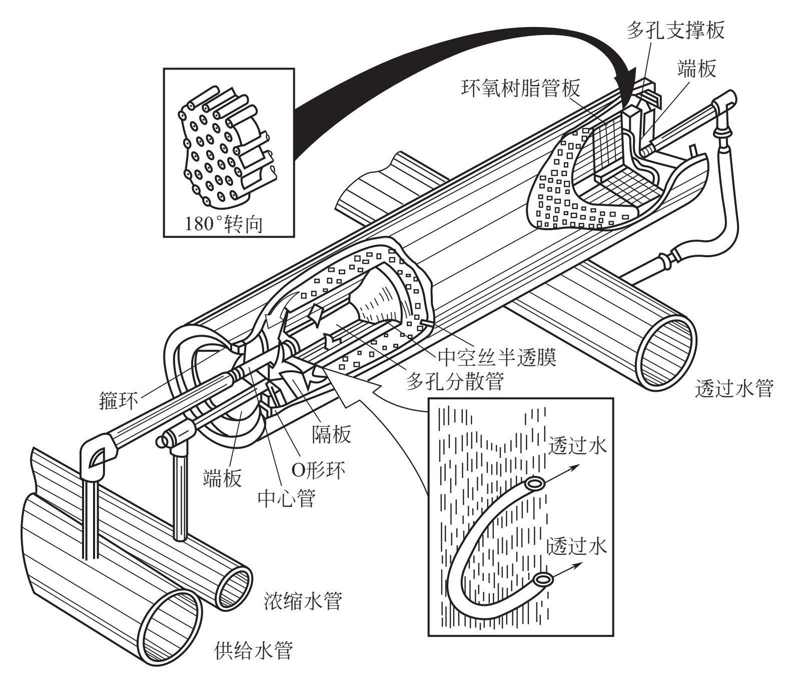


图 5-141　中空纤维式膜组件结构（2）

纤维内腔，则很难避免这种污染以至于流道被堵塞。而且，一旦发生这种现象，清洗将十分困难。

不过近年来，随着膜质量的提高和某些分离过程的需要（例如为了防止浓差极化），也在采用使原料流体走中空纤维内腔（即内压型）的方式。

中空纤维膜组件根据原料液的流向和纤维膜的排列方式，通常可分为以下三种类型：

（1）轴向流动型（axial flow unit）

如图 5-142 和图 5-143 所示，中空纤维在组件内被纵向排列，而原料液则和中空纤维成平行方向流动。

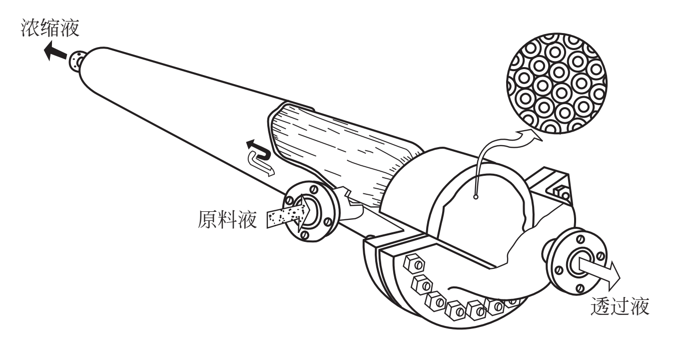


图 5-142　DuPont 公司的 B-5 中空纤维膜组件

（2）径向流动型（radial flow unit）

如图 5-144 所示，目前已商品化的中空纤维膜组件中，大部分都采用了此型。其中，中空纤维的排列方式尽管同轴流型相同，但原料液的导入是从设在组件轴心的多孔管上无数小孔中径向流出，然后从壳体的侧部导管排放逸去。

（3）纤维卷筒型（bobbin cartridge unit）

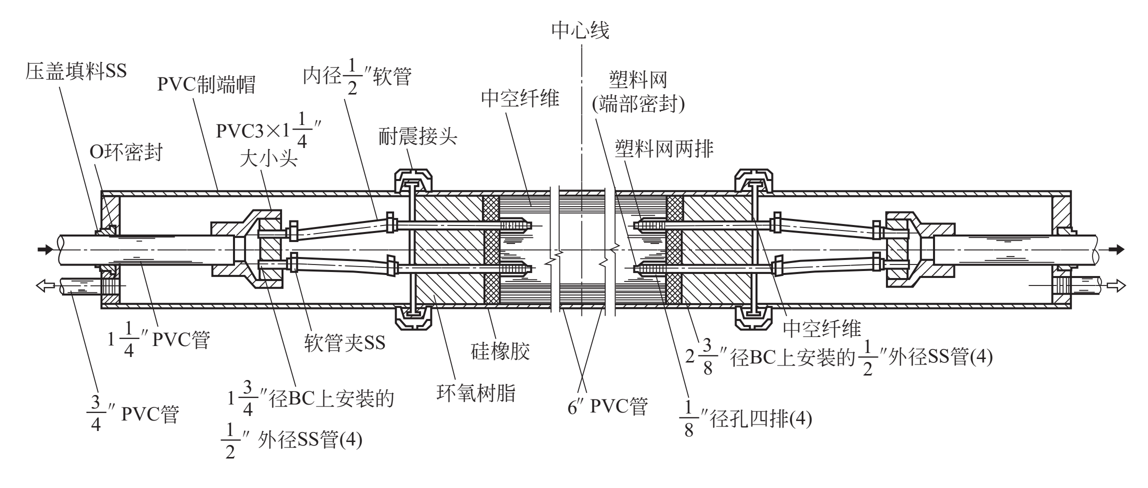


图 5-143　轴向流动型中空纤维膜组件的剖视

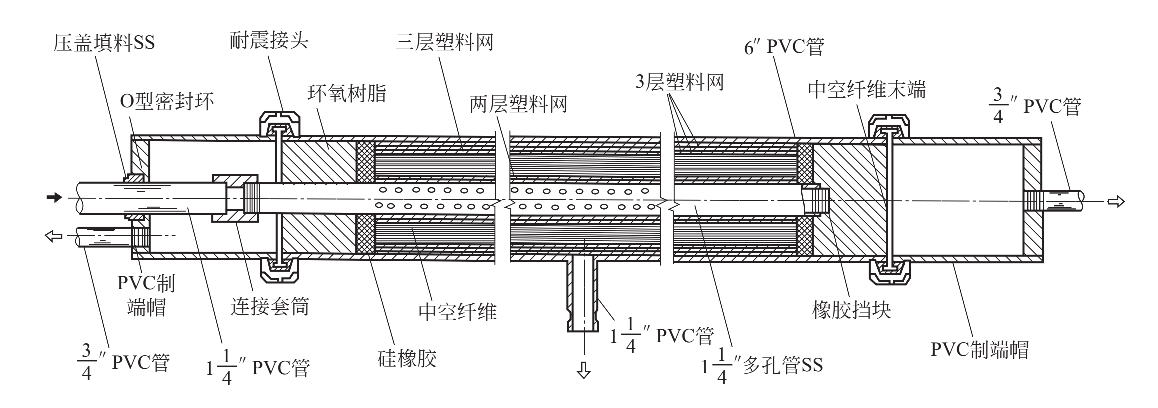
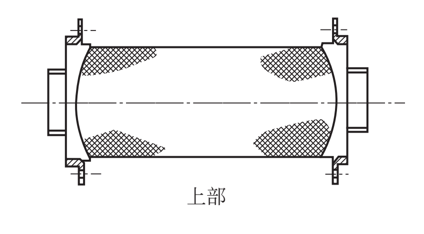


图 5-144　径向流动型中空纤维膜组件的剖视

如图 5-145 所示，中空纤维是被螺旋形缠绕在轴心多孔管上而形成筒状结构，原液的流动方式则与（2）同。



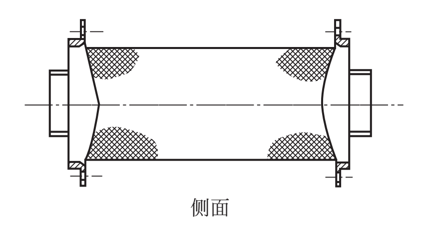


图 5-145　纤维卷筒型组件示意

以上三种类型的优缺点如表 5-51 所示。

表 5-51　各类型中空纤维组件的优缺点

类型	轴流型	放射流型	纤维卷筒型
优点	单位组件体积的膜面积(装填密度)最高 组件比较容易制作	比较容易使原料液均匀流动	组件比较容易制作
缺点	原液较难均匀流动	组件的制作比较复杂 与轴流型相比,单位长度原液流动的压降较大	装填密度小 只有当 1 节卷筒的长度较短时才能制作

(4) 中空纤维式的利与弊

① 不需要支撑体　如上所述，由于中空纤维是一种自身支撑的分离膜，所以在组件的加工中，无须考虑膜的支撑问题，免去了支撑材料的生产工序。

② 结构紧凑　单位组件体积中所具有的有效膜面积比例（即装填密度）最高，一般可达 16000～30000m^2/m^3，优于其它所有组件形式。

③ 透过液侧的压力降较大　由于透过半透膜的水流出系外时，必须通过极细的纤维内腔，因而流动阻力较大，压力降有时达 kg/cm^2 级（$1kg/cm^2$＝0.09807MPa）。

④ 再生清洗困难　同圆管式组件相比，因无法进行机械清洗，所以一旦膜被污染，膜表面的污垢排除十分困难，因此对原液要进行严格的前处理。

⑤ 中空纤维膜的制作技术相对复杂，管板的浇注工艺也比较困难。图 5-146～图 5-148 是中空纤维膜组件的应用实例。

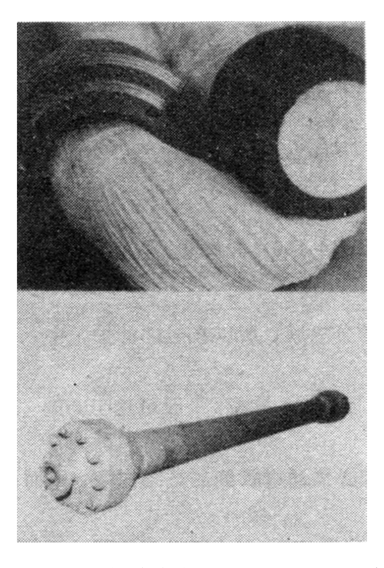


图 5-146　中科院大连化学物理所生产的中空纤维膜氮-氢分离膜组件

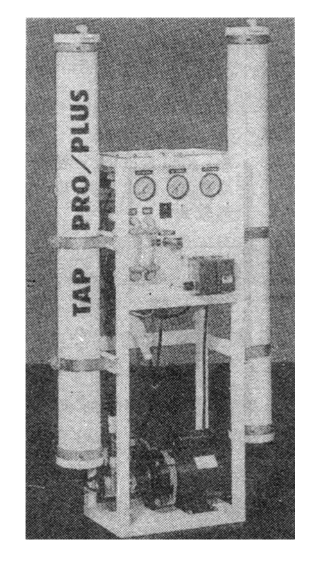


图 5-147　南京慧城机械制造有限公司生产的商业自来水反渗透系统

5.5.2.5　各种膜组件形式的优缺点对比

上述各种类型膜组件形式的优缺点对比列于表 5-52，各式膜分离装置的特性比较列于表 5-53。一般来说，它们各有特长，当然从检测单位体积的产水量来看，螺旋卷式和中空纤维式是所有类型中最高的，因此，工业上的大型实用装置大多数都是采用这两种形式。然而应当指出的是，从装置的膜面清洗角度来说，管式装置有它独有的特点。另外，如板框式组件，尽管它是最古老的一种形式，本身有不足之处，但由于它仍具有一定特色而受到产业界的重视，所

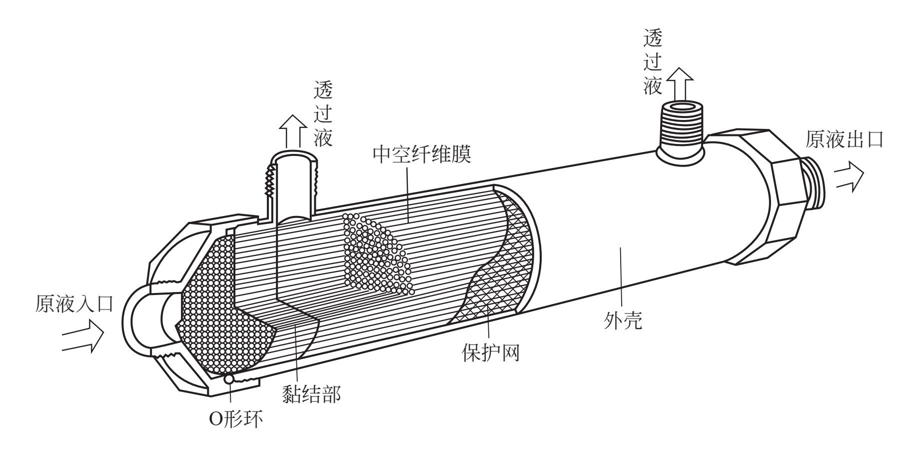


图 5-148 日本旭化成工业公司生产的中空纤维式超过滤膜组件的内部构造

表 5-52 各式膜分离组件的优缺点比较

类型	优点	缺点	使用状况
板框式	结构紧凑、简单、牢固、能承受高压 可使用强度较高的平板膜 性能稳定，工艺简便	装置成本高，流动状态不良，浓差极化严重 易堵塞，不易清洗，膜的堆积密度较小	适于小容量规模 已商业化
管式	膜容易清洗和更换 原水流动状态好，压力损失较小，耐较高压力 能处理含有悬浮物的、黏度高的，或者能析出固体等易堵塞流水通道的溶液体系	装置成本高 管口密封较困难 膜的堆积密度小	适于中小容量规模 已商业化
螺旋卷式	膜堆积密度大，结构紧凑 可使用强度好的平板膜 价格低廉	制作工艺和技术较复杂，密封较困难 易堵塞，不易清洗 不宜在高压下操作	适于大容量规模 已商业化
中空纤维式	膜的堆积密度大 不需外加支撑材料 浓差极化可忽略 价格低廉	制作工艺和技术复杂 易堵塞，清洗不易	适于大容量规模 已商业化

表 5-53 各式膜分离装置的特性比较

类型	膜堆积密度 /(m^2/m^3)	操作压力 /MPa(或 kg/cm^2)	透水率① /[$m^3/(m^2 \cdot d)$]	单位体积的透水量 /[$m^3/(m^2 \cdot d)$]
板框式	492	5.49(56)	1.00	502
内压管式	328	5.49(56)	1.00	335
外压管式	328	6.86(70)	0.61	220
螺旋卷式	656	5.49(56)	1.00	670
中空纤维式	9180	2.65(27)	0.073	670

① 指以 5000×10^{-6} NaCl 溶液作为原液，脱盐率达 92%～96%时的透水率。

以，仍占有相当部分的市场。

综上所述，究竟采用哪种组件形式最好，尚需根据原料液情况和产品要求等实际条件，具体分析，全面权衡，优化选定。

5.5.3 膜分离系统的设计[4,6,54,55]

鉴于篇幅所限，下面仅以两种主要膜分离系统反渗透与电渗析过程为例，作示范介绍，谨

供参考。

5.5.3.1 反渗透过程

(1) 基本流程

反渗透技术作为一种分离、浓缩和提纯的方法，其基本流程常见的有以下四种形式（若以海水为原水请见图 5-149）。

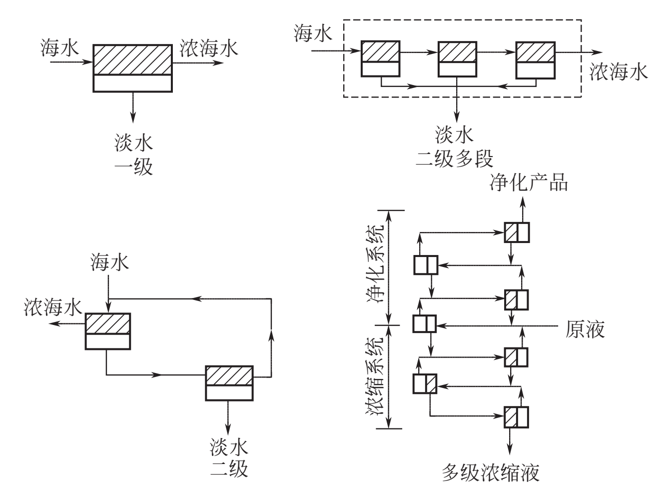


图 5-149 反渗透法工艺流程

① 一级流程 在有效横断面保持不变的情况下，原水一次通过反渗透装置达到目的要求。此流程的操作最为简易，能耗最少。

② 一级多段流程 当采用反渗透作为浓缩过程时，如果一次浓缩达不到要求，可以采用这种多段浓缩方式。与一级过程不同的是，每段的有效横断面递减。

③ 二级流程 当一级流程达不到浓缩和淡化的目的要求时，可采用此流程。主要工艺线路是把由一级出来的产品水，再送入另一个反渗透单元去，以进行再次的淡化。

④ 多级流程 在化工分离中，往往要求分离程度很高。例如在废水处理中，为了有利于最终处置，经常要求把废液浓缩到体积很小而浓度很高；又如对淡化水，为达到重复使用或排放的目的，经常要求产品水的净化程度越高越好。在这种情况下，就需要采用多级流程。不过由于必须经过多次反复操作才能达到要求，所以操作相当烦琐，能耗也很大。

有关反渗透法在工业应用中究竟采用哪种级数流程有利，需根据不同的处理对象、要求和所处的条件而定。

由于螺旋卷式膜组件本身优点较多，实用化时间较早和普及面较宽，下面就以它作为代表，列举反渗透系统中有关的一些设计问题。

(2) 膜处理装置

众所周知，当采用较多的螺旋卷式膜组件以串联的形式进行大容量水的处理时，原水经入口进料后，随着时间的加长，原水的流量将不断递减，从而导致浓差极化显著。为了避免此现象产生，在实际运用中，一般是采取如图 5-150 所示的将装有卷式膜组件的压力容器按锥形（圣诞树形）配置方式进行。即通过串并联相结合，一方面让压力降最小；另一方面还使原水的流速维持均一。

压力容器普通的规格是直径为 4in、6in、8in、12in（1in＝25.4mm），长度为 3m、6m。

下面以日本 Kurita-AJAX 式反渗透膜装置为例进行说明。

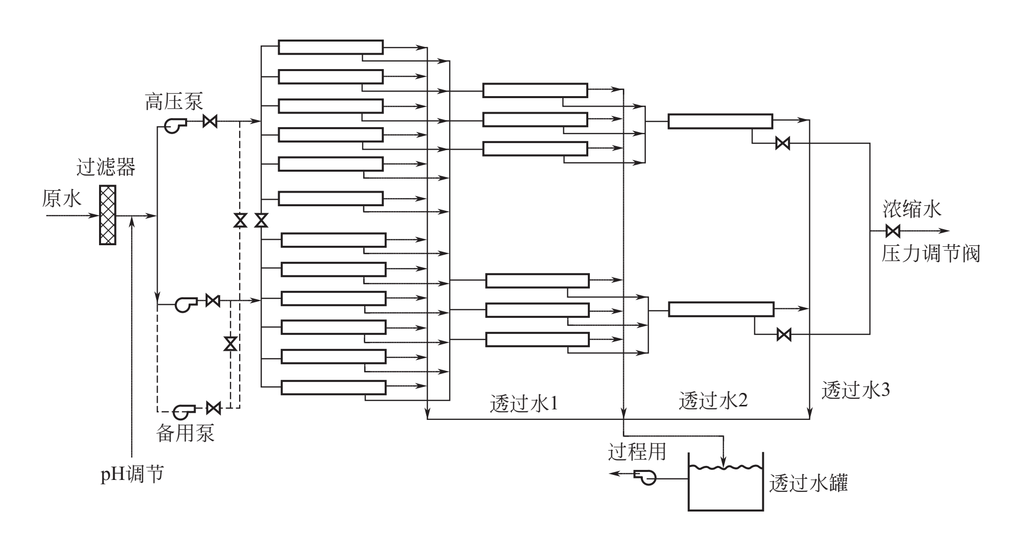


图 5-150　反渗透装置的流程图与压力容器的配置

该装置是由 30 根内装 6 根膜组件（是 UOP 公司产的 ROGA-4106HR）的压力容器（vessel）构成。其具体的配置方法如图 5-151 所示，其中第 1 组是 14 根，第 2 组是 7 根，第 3 组是 4 根，第 4 组是 3 根，第 5 组是 2 根。

为了弥补因配管和组件造成压力损失，特在第 2 组的出口增设了 1 台升压用的增压泵。第 1 组、第 2 组的运转压力平均是 2.256MPa（23kgf/cm^2），第 3～5 组平均是 2.452MPa（25kgf/cm^2）左右。原水的供给量约为 400m^3/d，透过水量约为 360m^3/d，浓缩水量约为 40m^3/d。随着排水量的增减，运转压力需进行改变，一般是在使水的回收率对全系统来说不低于 90% 的条件下进行调整。

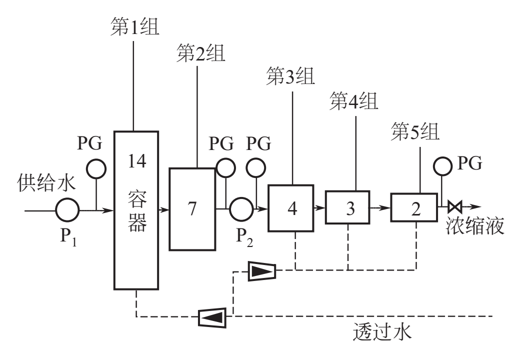


图 5-151　电镀废水回收用反渗透装置的压力容器配置

PG—压力计；P_1—高压泵；P_2—增压泵

（3）膜处理系统

① 流程简介　作为螺旋卷式反渗透系统的典型，下面再以日本住友金属工业公司鹿岛制铁所建立的 13900m^3/d 设备为例进行膜处理系统的介绍。其简单流程如图 5-152 所示，大体是由前处理装置、膜装置本体及后处理装置 3 部分构成（参见图 5-153）。该设备建立时的规格明细如表 5-54 所示。

② 前处理设备

a. 前处理的必要性及其精度　对于一般用水的处理来说，作为前处理设备可采用凝集、沉淀及过滤等方式。当然，这里必须根据浊质的性状，选定最适合的凝集剂和过滤系统。作为螺旋卷式膜组件的给水评价标准，早期是采用 Millipore 公司产孔径为 0.45μm 的微孔滤膜（HA 型），以在 66.661kPa（500mmHg）真空下，过滤 1L 供给水所需的时间（t，s）和当时在微孔滤膜上捕捉的微细浊质的着色度为指标的表示方法。后来则改用“堵塞指数”（fouling-index，FI）的测定，并以其值 5～6 为合格。

b. 前处理药品　为了精密进行原水的前处理过滤，如何选定适于原水的浊质去除的过滤条件将非常重要。一般，作为反渗透法的前处理药品主要有：为灭菌用的氯，为凝集沉淀过滤

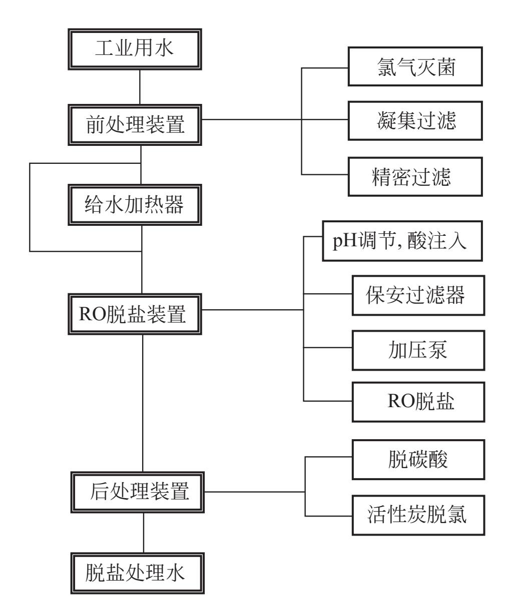


图 5-152　反渗透脱盐设备的简单流程

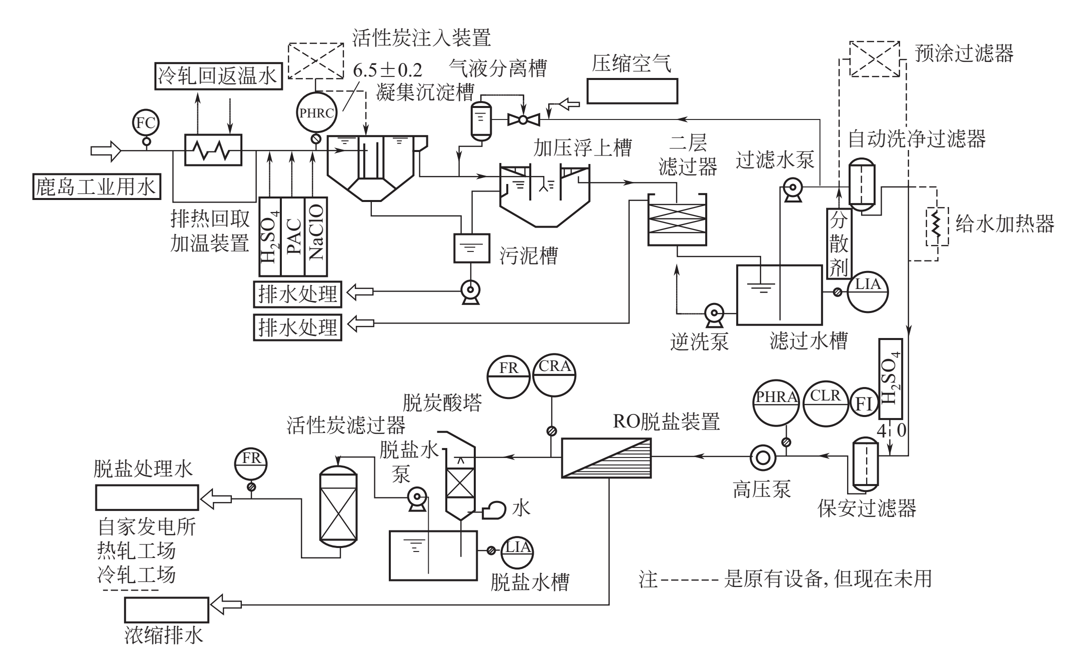


图 5-153　反渗透脱盐设备的系统图

用的凝集剂及为 pH 调节用的硫酸、盐酸等。其中特别是凝集剂，市场上出售的品种繁多，如 PAC、电解铝、硫酸铝等。不过作为反渗透法的给水前处理必须注意的是：一定要使凝集过滤后的水中残留的微量铝尽量减小，因为这种残留的微量铝将累积到膜的表面上，从而导致膜的透水率下降。所以，最好选定能低于 100×10^{-9} 的凝集剂。

(4) 反渗透膜设备

反渗透膜设备是由给水（经过前处理的）泵、保安过滤器、高压泵、填装有膜组件的压力容器群、pH 调节用的酸注入设备、抑制剂注入设备及膜洗净装置等构成。

表 5-54　反渗透脱盐设备的规格（建立时）

前处理装置		脱盐率	90%以上
处理能力	7000m³/d	回收率	75%
处理水质	浊度 1°以下	操作压力·温度	31.5～36.4kgf/cm²·25℃
凝集反应槽	600m³/h×1 座	使用膜元件	ROGA4100(螺旋卷型)
双层过滤器	300m³/h×1 座	高压泵	1.05m³/min×450mAq×4 台
预涂过滤器	180m³/h×2 座	后处理装置	
原水加温器	1 座	处理能力	4000m³/d
电解氧化铝注入装置	600g/h×1 座	处理水残留盐素	0.1mg/L 以下
氯气灭菌装置	6000g/h×3 台	处理水 pH	7.0±0.2
RO 脱盐装置		脱碳酸塔	能力 4000m³/d×1 座
全脱盐水量	能力 3000m³/d	活性炭过滤装置	能力 170m³/h×1 座

高压泵以后的高压系列如果是用水处理，则按压力为 0.907～2.72MPa（10～30kgf/cm²），水回收率为 20%～90%，水温为 20～30℃的条件运转；如果是海水淡化处理，由于海水的渗透压高，则按 4.90～5.88MPa（50～60kgf/cm²）的压力运转。

（5）反渗透系统设计及规划的基础

涉及反渗透系统设计及规划的重要事项大体有以下一些：

① 膜组件的选定　在确定膜组件的形状和膜的种类方面，必须充分考虑处理对象液的性状和处理目的。根据构成螺旋卷式膜组件的平板膜的材质种类，可以在市场上找到具有各种性能的膜组件。其中，必须首先选定无机盐去除率高的、有机物去除率高的、低压下高通量的及压密化少的等符合使用目的的膜和膜组件。

② 处理容量的确定　一般，反渗透法的膜透过水量的时效变化可表示成下式：

$$\lg F_t = m\lg T + \lg F_1$$

式中　F_t——t 时间后的透过水量；

F_1——运转初期的透过水量；

m——由于膜的压密化，膜面污染等原因造成的透过水量下降的斜率。

近年来由于已开发出压密化较少的膜，所以，如何防止膜面的污染，以保持透过水量恒定，极为重要。当然，对螺旋卷式反渗透系统来说，大多都安装了较高精度的前处理设备，但在进行反渗透系统的设计中，仍必须预先确定这种 m 值，以确定膜组件数量和所需膜面积。据报道，当 m 值为－0.02 时，经过 1 年后的透水量将降低到其初期值的 83.4%。

③ 浓缩率与回收率的确定　对反渗透系统而言，以膜进行分离浓缩是主要功能，根据原水中的溶质种类和浓度不同，其浓缩率要有一定的极限。

今设定 c_F 为供给水浓度，c_B 为浓缩水浓度，c_P 为透过水浓度，Q_F 为供给水量；Q_P 为透过水量时，它们之间将写成如下的关系：

浓缩倍数＝c_B/c_F；

回收率＝$Q_P/Q_F \times 100\%$

去除率＝$(1-c_P/c_F)\times 100\%$

这里的浓缩水浓度必须局限于给水中溶质的析出浓度以下，也就是说必须预先对所用膜组件的去除率及该膜组件的浓差极化系数等进行思考，并估算出它的浓缩极限浓度。因为，当运转中一旦浓度超过此浓缩极限后，膜的表面上将结垢，从而造成使膜性能大幅下跌的原因。

④ 浓缩倍数和回收率的简易计算法

过去，当人们计算反渗透膜透过水的浓度 c_P 和膜的脱盐率 R 时，多沿用下列的简易式：

$$c_P=\bar{c}_F(1-R),\ \bar{c}_F=\frac{(c_F+c_B)}{2} \tag{5-67}$$

然而，当回收率较高时，仍让 c_F 简单地取 c_F 与 c_B 的算术平均，将带来相当大的误差。下面列出如图 5-154 所示的反渗透膜处理模型。为了简化起见，今假设去除率在 x 方向上是恒定的。

图 5-154　反渗透膜面上的物料平衡

下面针对图 5-154 中的微小部分进行物料平衡。

对溶液　$Q_x-Q_{x+\Delta x}=K\Delta x$　(5-68)

式中　$K=V_w l$；

V_w——透过水速度，$mL/(s\cdot cm^2)$；

l——当量直径，cm。

对溶质：$cQ_x-cQ_{x-\Delta x}=K(1-R)c\Delta x$　(5-69)

当 $\Delta x \to 0$ 时

$$\frac{dQ}{dx}=-K \tag{5-70}$$

$$\frac{dcQ}{dx}=-K(1-R)c \tag{5-71}$$

今使 $x=0$，$Q=Q_0$，解式(5-70) 后代入式(5-71) 得

$$\frac{dc}{dx}=\frac{KRc}{Q_0-K_x} \tag{5-72}$$

今在 $x=0$，$c=C_0$ 的条件下解式(5-72)

$$\int_0^x \frac{dc}{c}=\int_0^x \frac{KR}{Q_0-Kx}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)^{1/R}=\ln\frac{Q_0}{Q_0-Kx} \tag{5-73}$$

$$c=c_0\left(\frac{Q_0-Kx}{Q_0}\right)^{-R} \tag{5-74}$$

这里若使 $f=Kx/Q_0$，则

$$c=c_0(1-f)^{-R} \tag{5-75}$$

由于 c 表示最终膜面浓度 c_B，f 表示回收率，式(5-75) 可变成：

$$c_B=c_F(1-f)^{-R} \tag{5-76}$$

如果对图 5-154 进行物料平衡，则

$$Q_F=Q_P+Q_B \tag{5-77}$$

$$c_F Q_F=c_P Q_P+c_B Q_B \tag{5-78}$$

因 $f=Q_P/Q_F$，由式(5-76)～式(5-78) 可得下列关系：

$$c_P/c_F=[1-(1-f)^{1-R}]/f \tag{5-79}$$

综上，只要给出给水浓度 c_F、回收率 f 和去除率 R，由式(5-79) 即可算出透过水浓度 c_P。今将式(5-76)，式(5-79) 的相互关系表示成图 5-155 和图 5-156 时，由图可简易理解，当回收率提高后，浓缩水的浓度将急剧升高，因此这时若简单地以 c_F 与 c_B 的算术平均作为膜面浓度时，其误差肯定很大。

⑤ 实际装置上的检测结果举例

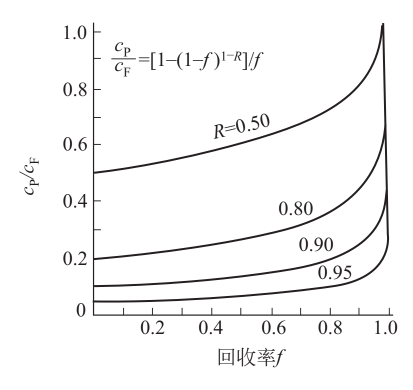


图 5-155　回收率与脱盐比（c_P/c_F）关系

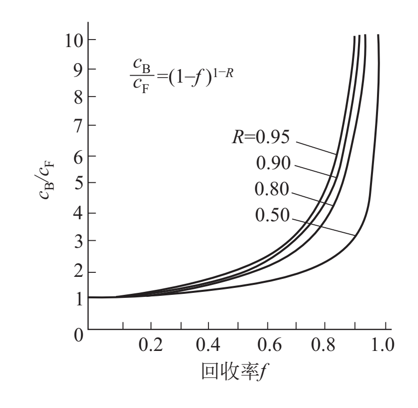


图 5-156　回收率与浓缩比（c_B/c_F）

实际装置是一种采用螺旋卷式膜组件按如图 5-157 所示流程配置，处理能力为 400m^3/d 的装置。

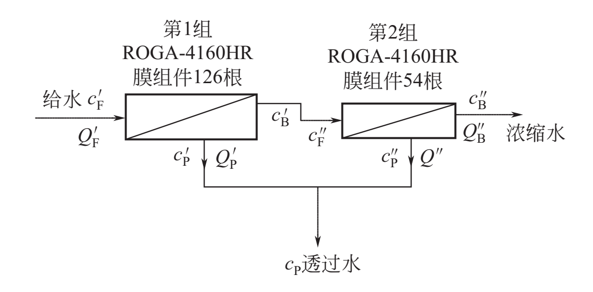


图 5-157　反渗透膜装置的流程

该装置是在回收率高于 90%下运转的。下面对采用式(5-67) 的简易计算法同采用式(5-76) 和式(5-79) 的计算法，就有关它们的可靠性方面进行探讨。

实测的数据如表 5-55 所示。

表 5-55　反渗透装置的运转数据与预测值

项　　目	第 1 组	第 2 组	装置全体
① 入口压力/MPa	2.40(24.5)	2.01(20.5)	2.40(24.5)
② 给水量/(m^3/h)	26.0	(9.1)	26.0
③ 生产水量/(m^3/h)	16.9	(3.6)	20.5
④ 盐水流量/(m^3/h)	(9.1)	5.5	5.5
⑤ c_f(给水电导率)/(μS/cm)	1360	3325	1360
⑥ c_P(生产水电导率)/(μS/cm)	31.35	81.35	42.15
⑦ c_B(盐水电导率)/(μS/cm)	3325	5740	5740
⑧ 给水 pH	6.0		
⑨ 生产水温度/℃	24.3	24.3	24.3
⑩ f(回收率)③/②	0.6500	0.3956	0.7885
⑪ R(除去率)根据式(5-67)	0.9866	0.9821	0.9881
⑪′ R'将 c_f、c_P、f 代入式(5-79)	0.9856	0.9807	0.9841
⑩′ f'将 c_f、c_B、R'代入式(5-76)			0.7685
⑪″ R''将 c_f、c_P、f'代入式(5-79)			0.9835

首先看一下采用式(5-67) 的简易计算法算出的去除率，结果所得装置总体的去除率是

98.81%，比第 1 组和第 2 组的去除率都高，可见其误差是很大的。

然而，从采用式(5-79) 所得的数值来看，装置总体的去除率是 98.41%，得到了位于第 1 组和第 2 组的去除率的中间值的合理结果。由此可见式(5-79) 充分显示出其精确度较高而接近实际的性能。

由以上计算结果可知，表 5-55 所示的测定数据的运转性能应以回收率 76.85%和去除率 98.35%为最合理的性能，也就是说可以证实式(5-76) 和式(5-79) 作为反渗透系统特性的计算公式是比较符合实际的。

⑥ 在膜分离系统设计中的注意事项　目前，在反渗透系统的设计中已普遍采用了电脑并开发出多种软件。一般，只要把原水水质的分析数据及处理水量输入进去，就会立即得到最佳的运转条件。另外，根据需要甚至连为防止污垢的析出而指明抑制剂的注入量的软件都已开发出来。

下面列出在系统设计中对各种必要因素的思考方法。

a. 运转压力　虽然说运转压力 ΔP 越高膜透过水量也就越高，但是随着压力的增高，由于膜被压密化，也会导致透过水量的下降。

因此，在设计过程中，一般可采用定压运转法和定流量运转法两种运转方法。其中，后者是一种为了保持透过水量的恒定，可随着膜的污染而能将运转压力不断提高，当上升到指定的压力后，就会停止运转而进行膜的清洗，然后再开车运转的方法。相比之下，前一方法尽管压力固定，但实际上，其处理水量不一定都下降，而后者却存在由于升压而带来膜被压密化等弊端。

膜装置进出口的压差变化，对于预知膜组件内的堵塞状况是重要标志。对于螺旋卷式反渗透系统而言，由于原水在膜组件中有可能是均匀流动的，所以，在膜组件中的流速和压力降可以采用预先测定的值。

b. 流量　对螺旋卷式反渗透系统来说，根据膜组件内盐水间隔材的厚度（平板膜与平板膜的间隔）不同，现已确定了其标准的最佳流量。如以 ROGA-Spiral-4160 组件为例，盐水间隔材的厚度为 0.07cm，其膜面流速是 8～12cm/s。如果将此膜面流速增高，虽然有可能抑制膜面的浓差极化，但因导致了膜组件进出口压差的上升，从而降低了有效压力，所以说并非上策。

c. 温度　一般，膜的透过水量受水温的影响很大。尽管也有报告说纯水渗透系数与水的黏度的乘积同温度无关而是恒定的，但为了准确评价膜性能，仍有必要以一定的水温为基准表示其性能。根据由反渗透系统海水淡化的实验结果整理得出的透过水量与温度的依赖关系如图 5-158所示。由图可见，尽管组件的形状因素有一定差异，但纯水渗透系数 A 却比黏性基准更符合分子扩散系数理论式的规律（参见图中曲线）。在 25℃附近，提高温度 1℃将增加大约 2.5%的膜透水率。

当然，不要忘记温度的提高必将带来膜的压密化问题。

5.5.3.2　电渗析过程

（1）电渗析过程计算的基础

① 极限电流密度与负荷电流密度　在电渗析过程中，为了维持较高的电流效率及膜两侧的浓度差，以及为了减小设备装置所需的膜面积，一般总想尽量提高电流密度，然而，正如图 5-159 所示，由于在脱盐侧膜表面上的液-膜边界层内形成的浓差极化而导致的极限电流密度将变成这种提高的上限。通常，极限电流密度 I_L 可被表示成如下的关系：

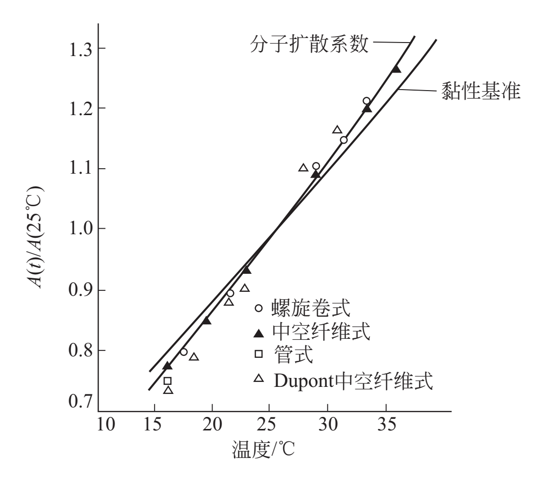



图 5-158　纯水渗透系数（A 值）与温度的关系

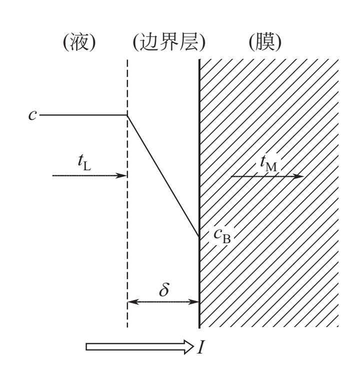


图 5-159　电渗析的浓差极化

$$I_L=\frac{FDc}{(t_M-t_L)\delta} \tag{5-80}$$

式中　F——Faraday 常数；

D——含有选择透过离子的电解质的扩散系数；

c——脱盐侧的电解质浓度；

t_M，t_L——膜内及液相的选择透过离子的迁移率；

δ——液-膜边界层的厚度；

$$\delta \propto Re^{-n} \tag{5-81}$$

Re——Reynold 数。

不过在实际电渗析槽中，由于液流形态复杂，通常是将实测值整理成如下膜面线速度（v）函数的实验式：

$$\frac{I_L}{c}=av^b \tag{5-82}$$

然而，由于此实验式一般是采用 25℃的食盐水溶液求得的，对实际的电渗析过程来说，可根据溶液的组成和操作温度等，由式(5-82）所得的极限电流密度按下式计算出负荷电流密度 I_D。

$$\frac{I_D}{c}=\frac{I_L}{c}\cdot f_c f_t f_s \tag{5-83}$$

式中　f_c——由溶液的电解质组成所得换算系数；

f_t——由温度所得换算系数；

f_s——由溶液的特性所得安全系数。

其中，温度系数在 25℃基准下，每改变 1℃将相差 2%～3%。

② 电渗析槽的脱盐率　在具有如图 5-160 所示的断面积的单元幅的脱盐室中，溶液的入口和出口的浓度比一般可表示成如式（5-84）所示的电流密度和膜面线速度的函数关系。

$$\frac{c_i}{c_o}=\exp\frac{\eta I_D L}{Fcvd} \tag{5-84}$$

式中　η——脱盐的电流效率；

F——Faraday 常数；

v——膜面线速度；

L——脱盐室的流道长度；

d——脱盐室的膜间隔。

此外，式(5-84) 若代入式(5-82)、式(5-83) 后，可改写成下式：

$$\frac{c_i}{c_o}=\exp\frac{\eta(av^b)f_c f_t f_s L}{Fvd} \tag{5-85}$$

由式可见，当使线速度下降后，虽然能提高一次流过时的脱盐率，但因极限电流密度的下降，结果带来了所需膜面积的增加。

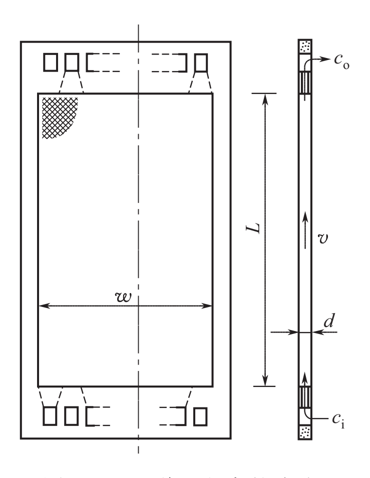


图 5-160　脱盐室中的液流
c_i、c_o—入口，出口的浓度；v—膜面流速；L、w—池的长度与宽度；d—膜间隔

③ 所需膜面积

a. 连续法的段数与膜面积　当给定需处理溶液的供给量 Q_F，处理前和处理后的电解质浓度 c_F、c_P 时，如图 5-161 所示的部分循环式多段电渗析脱盐液的物料平衡可表示成下式：

$$\frac{c_F}{c_P}=\left[\frac{Q_R}{Q_F}\left(\frac{c_i}{c_o}-1\right)+1\right]^n \tag{5-86}$$

式中　Q_R——脱盐室内的循环流量；

n——电渗析的段数。

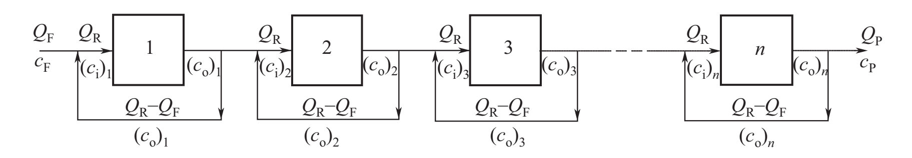


图 5-161　部分循环式多段电渗析脱盐液的流量和浓度

只要根据任意段数求得循环流量，就可以采用下式算出电渗析槽的各段所需膜面积 A。

$$A=\frac{Q_R L}{vd} \tag{5-87}$$

b. 间歇法的膜面积　对间歇法来说，只要给定需处理溶液的供给量和处理前后的电解质浓度，就可以根据式(5-88) 直接计算出所需膜面积。

$$A=\frac{Q_F(c_F-c_P)F}{(av^b)f\,\bar{c}\eta} \tag{5-88}$$

式中

$$\bar{c}=\frac{c_F-c_P}{\ln\frac{c_F}{c_P}}$$

(2) 设计的顺序

① 处理条件　不论是进行盐水淡化、非电解质的脱盐精制或废水的再利用等，在电渗析设计时都必须首先设定以下项目。

a. 原液：每小时的处理液量；电解质及共存成分的组成；pH 值；温度。

b. 处理液：处理后的电解质浓度。

当它们变动时，要尽可能掌握其最高、最低和平均值。

② 电渗析槽　各生产厂家的产品规格、型号、种类繁多，不论采用什么机种，都必须根

据处理液量及脱盐率等来确定。

膜的间隔一般是在 0.5mm 到 2mm 范围内，液流的最大线速度也将随各机种而异。因而其极限电流密度曲线也各不相同。

③ 电流密度的计算

a. 组成系数　在式(5-83) 所示的根据电解质组成进行电流密度的换算中，采用了针对其成分的系数，其代表实例如表 5-56 所示。

表 5-56　离子中的极限电流密度系数举例

阳离子	Na^+	1.00	阴离子	Cl^-	1.00
	K^+	1.5～1.6		SO_4^-	0.7～0.9
	NH_4^+	1.4～1.5		NO_3^-	0.8～0.9
	Ca^{2+}	0.8～0.9		HCO_3^-	0.15～0.40
	Mg^{2+}	0.7～0.8			

对于共存复数离子种的溶液，一般是采用下列加权平均值。

$$f_c=\frac{\sum f_n c_n}{\sum c_n} \tag{5-89}$$

b. 温度系数　通常根据膜的特性、溶液的性状和膜间隔的不同，温度系数将有一定的差异，一般对应任意温度 t(℃) 可按下式计算求得：

$$f_t=1+0.02\times(t-25) \tag{5-90}$$

电渗析通常是在低于 35℃的范围内进行设计的，不过，对于某种特殊情况，也可以超过此温度设计。

c. 安全系数　为了防止因长时间连续运转由膜污垢等造成的异常，一般要根据处理溶液的组成、性状来确定式(5-83) 中的安全系数。例如对澄清的强电解质溶液来说其值接近于 1.0；至于对来自天然物的溶液等进行脱盐时，则取较低一些的值，这通常是根据个别处理条件而确定的。

④ 设备的计算

a. 连续法

(a) 段数、所需膜数和台数　根据上述的处理条件选定好电渗析槽，再由电流密度及电渗析槽的性能，采用式(5-84) 或式(5-85) 求得入口和出口的浓度比。

根据由式(5-86) 改写的式(5-90) 计算出循环流量 Q_R。

$$Q_R=\frac{\sqrt[n]{\dfrac{c_F}{c_P}}-1}{\dfrac{c_i}{c_o}-1}\cdot Q_F \tag{5-91}$$

然后，由式(5-87) 求得各段所需的膜面积，再用下式计算出各段所需的膜数：

$$M=\frac{Q_R}{vwd} \tag{5-92a}$$

或

$$M=\frac{A}{Lw} \tag{5-92b}$$

式中　w——脱盐室内的流道宽度。

由式(5-92) 求得的各段所需膜数，再通过每一台的最大安装膜数 m，就可以根据下式算得各段电渗析槽的台数 S：

$$S=\frac{M}{m} \tag{5-93}$$

不过，这里要把 S 的小数位进到整数位并调整实际的安装膜数。

（b）操作条件　接下去是算出各段电渗析槽的入口、出口浓度及其平均值，再由下式求得负荷电流 I_S 和电压 E。

$$I_S=\frac{Q_R(c_i-c_o)F}{M\eta} \tag{5-94}$$

$$E=m\left[\frac{I_S}{Lw}(R_D+R_C+R_M)+E_M\right]+E_P \tag{5-95}$$

式中　R_D，R_C，R_M——脱盐室、浓缩室及膜的电阻；

E_M——单位脱盐室的膜电位；

E_P——电极电压。

由此即可进行整流器的设计和根据循环流量 Q_R 进行泵的设计。

b. 间歇法

（a）所需膜数和台数　只要求得作为设计前提的各种条件，就可由式(5-88) 直接算出膜面积，然后再根据式(5-92b) 和式(5-93) 将所需膜数和台数计算出来。

（b）操作条件　间歇法一般由于是以恒电压运转，所以在运转开始时电流最大，以后随时间加长，盐浓度下降，电流变小，电渗析槽每台的最大电流 I_{max}由式(5-96) 求取，电压由式(5-95) 算得：

$$I_{max}=\frac{I_D}{c}c_F Lw \tag{5-96}$$

另外，脱盐液的循环流量 Q_R 可写成下式：

$$Q_R=wdvM$$

⑤ 浓缩液量　当处理液中含有能生成难溶性盐时，可在最高极限浓度以下的范围内任意设定浓度，对连续法而言，一般是以低于各段脱盐室的平均浓度的 100 倍的浓缩为目标进行设计。至于对间歇法也是同样，在脱盐的后期，浓缩液浓度不要超过脱盐液浓度的 100 倍。

当原液中存在能形成难溶性盐的离子种时，必须使它们的浓缩液侧的液-膜边界层内的离子积不超过溶度积。例如对石膏来说，其在浓缩液中的离子积为：

$$[Ca^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]\leqslant 2\times10^{-3}(mol/L)^2$$

（3）过程设计的计算实例

盐水淡化实例如下。

下面主要是针对具有表 5-57 所示组成的盐水在 25℃下使其总溶解盐分（TDS）脱盐到 200mg/L，淡水产量为 300m³/d 的制造过程进行设计计算。这里所用电渗析槽的有效膜面为：

表 5-57　盐水的组成（例题）

Na^+	537mg/L	Cl^-	934mg/L	总阴离子	30.05meq/L
K^+	23mg/L	SO_4^{2-}	163mg/L	TDS	1758mg/L
Ca^{2+}	19mg/L	HCO_3^-	19mg/L	电化学当量	58.5g/eq
Mg^{2+}	63mg/L	总阳离子	30.07meq/L		

长度：1600mm

宽度：230mm

膜间隔：0.75mm

最多可安装的膜数是400对，其极限电流密度可表示成式(5-97)所示的关系：

$$\frac{I_L}{c}=9.32\times v^{0.748}\ [A/(dm^2\cdot N)] \tag{5-97}$$

如果设定脱盐室的膜面线速度为6cm/s时，由式(5-97)可得：

$$\frac{I_L}{c}=9.32\times 6^{0.743}A/(dm^2\cdot N)=35.28A/(dm^2\cdot N)$$

然后是电流密度的换算系数，其中组成系数可按表5-56和采用式(5-89)进行如下的计算：

$$f_c=\left(\frac{1.00\times 23.35+1.5\times 0.59+0.8\times 0.95+0.7\times 5.18}{30.07}\right)\times\left(\frac{1.00\times 26.34+0.7\times 3.4+0.15\times 0.31}{30.05}\right)=0.911$$

如果设定安全系数 f_s 为0.98，由式(5-83)即可得到电流密度如下：

$$\frac{I_D}{c}=35.28\times 0.911\times 0.98A/(dm^2\cdot N)=31.50A/(dm^2\cdot N)$$

若取电流效率为85％，由式(5-84)可得进出口的浓度比如下：

$$\frac{c_i}{c_o}=\exp\frac{0.85\times 31.50\times 160\times 10}{96500\times 6\times 0.075}=2.6819$$

当电渗析槽是按2段串联配置时，循环流量 Q_R 可由式(5-91)求得下值：

$$Q_R=\frac{\sqrt{\frac{1758}{200}}-1}{2.6819-1}\cdot\frac{300}{24}m^3/(h\cdot 段)=14.60m^3/(h\cdot 段)$$

据此，再由式(5-92a)求出各段所需的膜数：

$$M=\frac{14.6\times 10^6}{6\times 23\times 0.075\times 3600}=392\ 对$$

综上可见，本装置被设计成一种各段采用一台可装膜数为400对的电渗析槽的部分循环式2段连续过程。

其物料平衡如图5-162所示，各段的电流为：

第1段：$\frac{(1.592-0.593)\times 350\times 10^3\times 26.8}{58.5\times 24\times 400\times 0.85}A=19.6A$

第2段：$\frac{(0.537-0.200)\times 350\times 10^3\times 26.8}{58.5\times 24\times 400\times 0.85}A=6.6A$

电压的计算：

以第1段为例，假定脱盐液的电导率平均为2200μS/cm；浓缩液最大是脱盐液的100倍浓

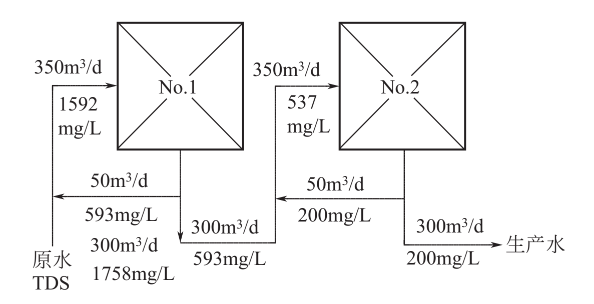


图 5-162　2 段脱盐法的脱盐液的流量与浓度

度；并设想膜的电阻 1 对大约是 $8\Omega \cdot cm^2$ 时，由式(5-95) 可得：

$$E=400\times\left[\frac{19.6}{160\times23}\times(34+0.3+8)+0.2\right]V+10V\approx180V$$

这里假定电极部的电压大约是 10V。

然后，原水中 $CaSO_4$ 的离子积是：

$$\frac{0.95}{2}\times10^{-3}\times\frac{3.4}{2}\times10^{-3}(mol/L)^2\approx8.1\times10^{-7}(mol/L)^2$$

设想浓缩液中的 $CaSO_4$ 的离子积的上限为 1×10^{-3} $(mol/L)^2$ 时，可容许的浓缩倍率为：

$$\sqrt{\frac{1\times10^{-3}}{8.1\times10^{-7}}}\approx35.1$$

水的回收率的最大值为：

$$\left(1-\frac{1}{35.1}\right)\times100\%\approx97.2\%$$

即为了得到 $300m^3/d$ 的生成水，只要输入大约 $310m^3/d$ 以上的原料水即可。

5.6　集成膜分离技术[4,56～60]

5.6.1　引言

任何一种技术都有它的局限性。就是说它不是万能的、什么条件都适用的。膜分离也是如此。在某一条件下它是一个经济、有效的分离方法，在另一种条件下它就变为不经济、低效的方法了。因此，当某些膜分离过程发展到了已经比较成熟，并在工业上获得较广泛的应用之后，在解决一些复杂的分离问题时，为了获得最佳的效益，人们很自然地会想到，将几种膜分离过程组合起来用，或者将膜分离与其它分离方法结合起来用，将它们各自用在最合适的条件下，发挥其最大效率，或许是个最合理的工艺流程。开始，称几种膜分离过程联合起来为 integrated（集成）；称膜分离与其它分离技术组合工艺为 hybrid（杂化）。后来，不那么严格区分了，一般都称为集成膜过程。

集成膜过程是近年来在膜分离技术的发展中出现的又一项新技术。例如，微电子工业用的超纯水要用综合反渗透、离子交换和超滤等方法制取；从造纸的黑液中回收木质素磺酸钠要采用絮凝、超滤加反渗透；采用生物发酵制取无水乙醇要用膜反应器、膜蒸馏、反渗透及渗透蒸发；从蛋白质混合物中分离单个高纯蛋白质要用截留分子量不同的超滤加透析；去除废水中的有毒物质需用膜萃取及反萃取将毒物浓缩、再放入膜生物反应器净化……

可以预计，随着集成膜分离技术的不断发展和完善，将使膜分离技术在工业生产领域中发挥更大的作用。

5.6.2 几种典型的集成膜分离过程模式

5.6.2.1 膜分离与化学反应相结合

膜与反应器结合，可以一边进行化学反应，一边进行分离。这种过程由于生成物的停留时间短，减少了副反应，因此提高了产品的收率。对于平衡转化率低的可逆化学反应，由于生成物不断被送走，不断打破平衡，有利于目的生成物的形成。

5.6.2.2 膜分离与蒸发单元操作相结合

对 $CuSO_4$ 水溶液的处理而言，若想将浓度从 2％提高到 80％，一种经济的方法是先经反渗透从 2％提浓到 20％，再经蒸发操作提浓到 80％，也就是说先用反渗透法除去大量水。然后再用蒸发法除去少量水。实践表明，采用反渗透与蒸发相结合的方法进行脱水、每立方米成本只需 52.8 美元，而全部采用蒸发法脱水时，每立方米成本将高达 620.9 美元，对能耗来说，后者比前者也将高十多倍。

5.6.2.3 膜分离与吸附单元操作相结合

Permea 公司设计了一种飞机上用的分离器，先用膜法把空气中的氧含量从 21％浓缩到 40％～45％，再用吸附法分离氧和氮，这种方法较之单用吸附法效率提高了 3 倍，所用设备尺寸也小得多。氮可用于飞机油箱的上覆盖，氧用于机上人员呼吸。

5.6.2.4 膜分离与冷冻单元操作相结合

Cryotronics Inc. 用膜分离法把空气中的氮提浓到 99％，再用氦冷冻系统把气氮变成液氮。另外，Airproduct 和 Chemicals Inc. 用膜法及冷冻法串联与并联相结合的流程分离氮-甲烷混合气中的空气，结果比任一单独方法都好，冷凝温度升高，由－158℃提高到－134℃。结合法的能耗和成本均低。

5.6.2.5 膜分离与催化单元操作相结合

Cryonic Inc. 公司提供的用于海洋石油平台用的高纯氮，纯度为 99.9995％，高纯氮的具体制作方法是使燃料气在空气中燃烧，除去氧和二氧化碳，得到氮。再用膜分离法把氮提浓到 99.5％。加入适量氢，经过金属钯催化剂除去残氧，氮中的含氧量可小于 5μL/L。采用这种方法每天可生产 1700 万立方米的高纯氮。

5.6.2.6 膜分离与离子交换树脂单元操作相结合

Ionics Inc. 公司在美国南部地区有一个发电厂，为了革新工艺，他们在原有的澄清/过滤与离子交换树脂装置之间加了一个带电冲洗的电渗析膜装置，用以粗脱水中的离子，结果大大延长了离子交换装置的运转周期，其再生频率下降 5～10 倍，化学品消耗、废料排出及操作劳动力都有所减少，并增大了生产能力。

这种结合方法将在炼油厂、天然气加工厂、炼铜厂、石油化工厂、水泥厂、钢厂、电子及半导体厂、食品加工厂、制药厂及矿厂等生产单位获得广泛的应用。

5.6.3 集成膜分离过程的应用实例

集成膜分离过程的应用实例很多，因篇幅关系，下面仅举近年文献上报道的两例。

5.6.3.1 用集成膜过程对含油废水进行资源化回收利用处理

左文蕊等采用电渗析与超滤、微滤相结合的集成膜过程对含油废水进行了资源化回收利用处理，并对该工艺中电渗析脱盐过程的各项运行参数与分离效果之间的关系进行了讨论。在此基础上，为进一步改善出水水质，还对不同材料的超滤、微滤膜去除废水 COD_{Cr} 的效果作了相应的实验比较，所采用的膜处理方法对含盐量 20000mg/L 左右含油废水，其 COD 总去除率可达 96％，完全达到《污水综合排放标准》一级标准；其脱盐率值为 97％，处理后回用的

淡水在微生物表面活性剂鼠李糖酯发酵制备中应用良好，达到了将废水资源化回用和清洁生产的目的，这也进一步展示了膜工艺资源化处理高盐度含油废水的现实可行性和巨大应用前景。

5.6.3.2 集成膜工艺海水淡化与浓海水综合利用

海水综合利用是以反渗透-电渗析系统扩展的。在这些已工业化或正在开发的过程工艺中，我国目前实现的技术仅限于海水淡化制取生活用水或工艺用水。张维润等综述了反渗透-电渗析集成工艺海水淡化与浓缩水综合利用研发现状与发展趋势。指出反渗透浓水足以达到电渗析的进水指标，省去了原海水电渗析浓缩制盐的预处理工序，减少了工程设备投资与运行费用；具有特殊分离功能的离子交换膜电渗析技术是高度分离、富集海洋化学元素的关键技术。

在集成膜过程的应用实例方面还有很多，如：集成膜技术在甲醇生产中的应用，集成膜技术深度回用处理精对苯二甲酸废水及集成膜分离技术在精细化工产品废水处理中的应用等。

参 考 文 献

[1] 王学松. 化学进展，1994，6 (4)：321～338.

[2] 袁权，郑领英. 化工进展，1992，(6)：1～10.

[3] 王学松. 膜分离技术及其应用. 北京：科学出版社，1995.

[4] 王学松. 现代膜技术及其应用指南. 北京：化学工业出版社，2005

[5] 郑领英. 化学工程手册第 19 篇. 北京：化学工业出版社，1996：4～34.

[6] 王学松. 反渗透膜技术及其在化工和环保中的应用. 北京：化学工业出版社，1988.

[7] R. E. 凯斯廷. 合成聚合物膜. 第二版. 王学松等译. 北京：化学工业出版社，1992.

[8] 王学松. 化工百科全书，第 11 卷，膜技术. 北京：化学工业出版社，1996：855～915.

[9] Bungay P M，Lonsdale H K，depinho M N. Synthetic Membranes：Science，Engineering and Applications，D，Reidel Publishing Co. 1990.

[10] 吴麟华. 膜科学与技术，1997，17 (5)：9～15.

[11] 周凤娟，许时婴，杨瑞金，王璋. 膜科学与技术，2008，28 (3)：83～86.

[12] Sourirajan S. Reverse Os mosis. Logos press London2nd impression，1971.

[13] 大矢晴彦. 膜利用技术ハンドブック. 幸书房，1978 年.

[14] 王学松. 化工科技动态，1995，(1)：11～16.

[15] 仲川勤. ガス分离技术およぴ膜の产业利用. フジ・テクノシステム，1983.

[16] 王学松，徐仁贤. 化工进展，1990，(2)：9～17.

[17] Henis J M S，Tripodi M K. J. of Membrane Science，1981，(8)：233～246.

[18] 戴猷元. 膜科学与技术，1992，(1)：1～7.

[19] 王绍洪，王红军，徐志康，徐又一. 膜科学与技术，2002，(1)：1839～1842.

[20] Wickramasinghe S R，Semmens M J，Cussler E L. J. Memebr. Sci.，1993，84：1～14.

[21] Tusel G F，Bruschke H E A. Desalination，1985，54：327338.

[22] 陈燕淑，王学松. 化工进展，1991，(2)：10～16.

[23] 蔡邦肖. 水处理技术. 1995，21 (4)：198.

[24] 陈翠仙，李继定，潘健，张庆武. 膜科学与技术，2007，27 (5)：1～4.

[25] 酒井清孝. ケミカル・エンジニヤリング，1989，(1)：22～27.

[26] 吉山直树，丸茂文昭. 膜，1989，14 (1)：21～30.

[27] Porter M C. Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publications，U. S. A. 1990.

[28] 片冈健，西机忠昭. ケミカル・エンジニヤリング，1986，(12)：21～28.

[29] Babcock W C，Friesen D T C，Lachapelle E D. J. Membr. Sci.，1986，26：303～312.

[30] Goto M，Kondo K，Nakashio F. J. Chem. Eng. Japan，1989，22：79～84.

[31] Ruppert M，Draxler J，Marr R. Separ. Sci. Technol.，1988，23：1659～1666.

[32] 金美芳，曹义鸣，邢丹敏. 膜科学与技术，1999，(3)：44～46.

［33］ 陈炜，朱宝库. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集，南京，2002：526～530.
［34］ Young-Seok Kim，Siung-Man Yang. Separation and Purification Technology. 2000，21：101～109.
［35］ 胡兆银等. 水处理技术，1995，21 (4)：211～214.
［36］ 陈玉莲等. 水处理技术，1992，18 (5)：314～320.
［37］ 中垣正幸，清水博编著. 膜处理技术大系，下卷. フジ. テクノシスム，1991.
［38］ 刘国信，刘录声. 膜法分离技术及其应用. 北京：中国环境科学出版社，1991：183，191.
［39］ 清水博，西村正人. 最新の膜处理技术とその应用. フジ. テクノシステム，1984：325～337.
［40］ 永泽满等. 高分子膜（上）. 北京：化学工业出版社，1985：114.
［41］ 廖尚志，莫剑雄. 水处理技术，1995，21 (6)：311～318.
［42］ 吴庸烈. 膜科学与技术，1988，8 (2)：43～48.
［43］ 泽俊雄. ニュ-メンブレンテクノロジ-シンポジゥム'88，日本能率协会，1988.
［44］ 中泽准，大川雄士等. 日东技报，1985，23 (1)：72～79.
［45］ Wang Xue-Song. Desalination，1987，(62)：211～220.
［46］ 王学松. 化工学报，1984，(2)：157～136.
［47］ 王学松，孙孝利. 化工学报，1982，(2)：129～140.
［48］ 王学松. 膜科学与技术，1986，6 (2)：16～23.
［49］ 刘丽英，丁忠伟，常李静，佟大为，马润宇. 化工进展，2008，27 (1)：32～37.
［50］ Wang Xue-song，Sun Xiao-li. Selected Papers of J. of Chem. Ind. & Eng. (China)，1984，(3)：64～73.
［51］ 徐腊梅，夏罡，毕飞，靖大为. 工业水处理，2004，24 (1)：63～65.
［52］ 刘忠洲，续曙光，李锁定，水处理技术，1997，23 (4)：187～193.
［53］ 王学松. 化学工程手册，第 19 篇. 北京：化学工业出版社，1996：12～66.
［54］ 中垣正幸，清水博. 膜处理技术大系，上卷. フジ. テクノシステム，1991.
［55］ 系井滋. 膜分离プロセスの设计法. 喜多见书房，1985：52～60.
［56］ 左文蕊，张国亮，孟琴，章宏梓. 膜科学与技术，2007，27 (6)：63～67.
［57］ 张维润，樊雄. 水处理技术，2007，33 (2)：1～3.
［58］ 赵仁杰，闫常群. 小氮肥设计技术，2005，26 (5)：34～35.
［59］ 毕飞，余迎春，孙程，赵亮，徐平. 精细与专用化学品，2007，15 (9)：9～11.
［60］ 赵经纬. 节能减排，2008，16 (11)：18～19.

第 6 章　干　燥

6.1　干燥过程的基本计算和湿空气性质及湿度图

6.1.1　干燥过程的基本计算

此部分内容主要是干燥系统的物料衡算及热量衡算，确定蒸发量和进料量，以及干燥空气用量，此处从略（请参阅本章文献［5］）。

在设计用空气作为载热体及载湿体时，需要确定空气用量，进而确定干燥器工艺尺寸及附属设备（加热设备，气-固分离设备，选择风机等）型号，这些问题都与湿空气性质有关。

用空气作为载热体时，需了解空气的性质及空气性质在干燥过程中的变化。湿空气性质包括空气中水蒸气分压、绝对湿度、相对湿度、焓、干球和湿球温度、绝热饱和温度、露点以及湿度图，此处从略，详细数据请参阅文献［5］。

6.1.2　湿空气性质及湿度图

为了计算方便，此处给出低温、中温及高温的空气-水系统的焓-湿图三张[1]，按照温度范围选用，读数可比较准确。三张图分别示出在图 6-1～图 6-3 上。

6.2　干燥器的分类和选择

6.2.1　干燥器的分类

（1）分类的目的

由于组成干燥装置单元的差别，供热方法的差别，干燥器内空气与物料的运动状态的差别等，决定了干燥设备结构的复杂性。由于被干燥物料的种类极其繁多，物料特性千差万别，这就决定了干燥设备的多样性。因此，到目前为止，干燥器还没有统一的分类方法。

将干燥器进行分类，其目的在于：①便于根据物料特性，选择干燥器类型；②根据干燥器类型，便于进行干燥工艺计算；③从分类中还可以看到，干燥同一种物料，可用不同的几种干燥器来实现，此时要进行方案比较，选择最佳的干燥器型式。

（2）干燥器的分类

干燥器的分类方法很多，此处仅列出按操作方法和热量供给方法对干燥器进行分类，如图 6-4所示。

6.2.2　干燥器的选择

对于干燥操作来说，选择干燥器是一个非常困难的问题，这是因为被干燥物料的特性，供热方法和物料-干燥介质系统的流体动力学、传热、传质等必须全部考虑。由于当代干燥技术水平的限制和被干燥物料种类繁多的特点，这就决定了不可能有一个万能的干燥机，只能选用最佳的干燥方法和干燥器型式。

（1）选择干燥器要考虑的因素

① 被干燥物料的性质。诸如湿物料的物理特性，干物料的物理特性，腐蚀性，毒性，可燃性，磨损性及粒子大小等。

② 物料的干燥特性。湿分的类型，初始和最终湿含量，允许的最高干燥温度，产品的粒

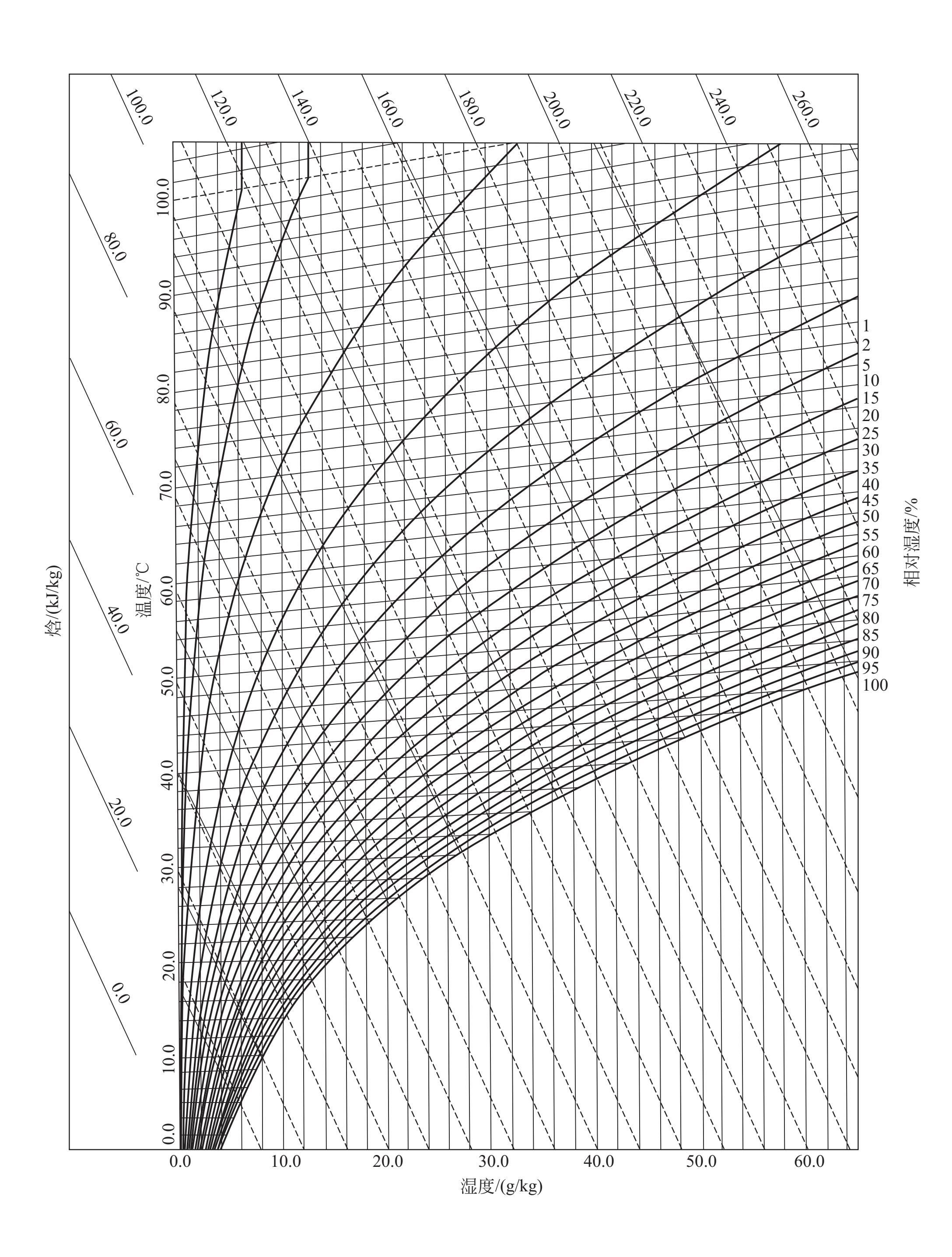


图 6-1　空气-水系统焓-湿（I-x）图（低温）

（压力为 101.325kPa）

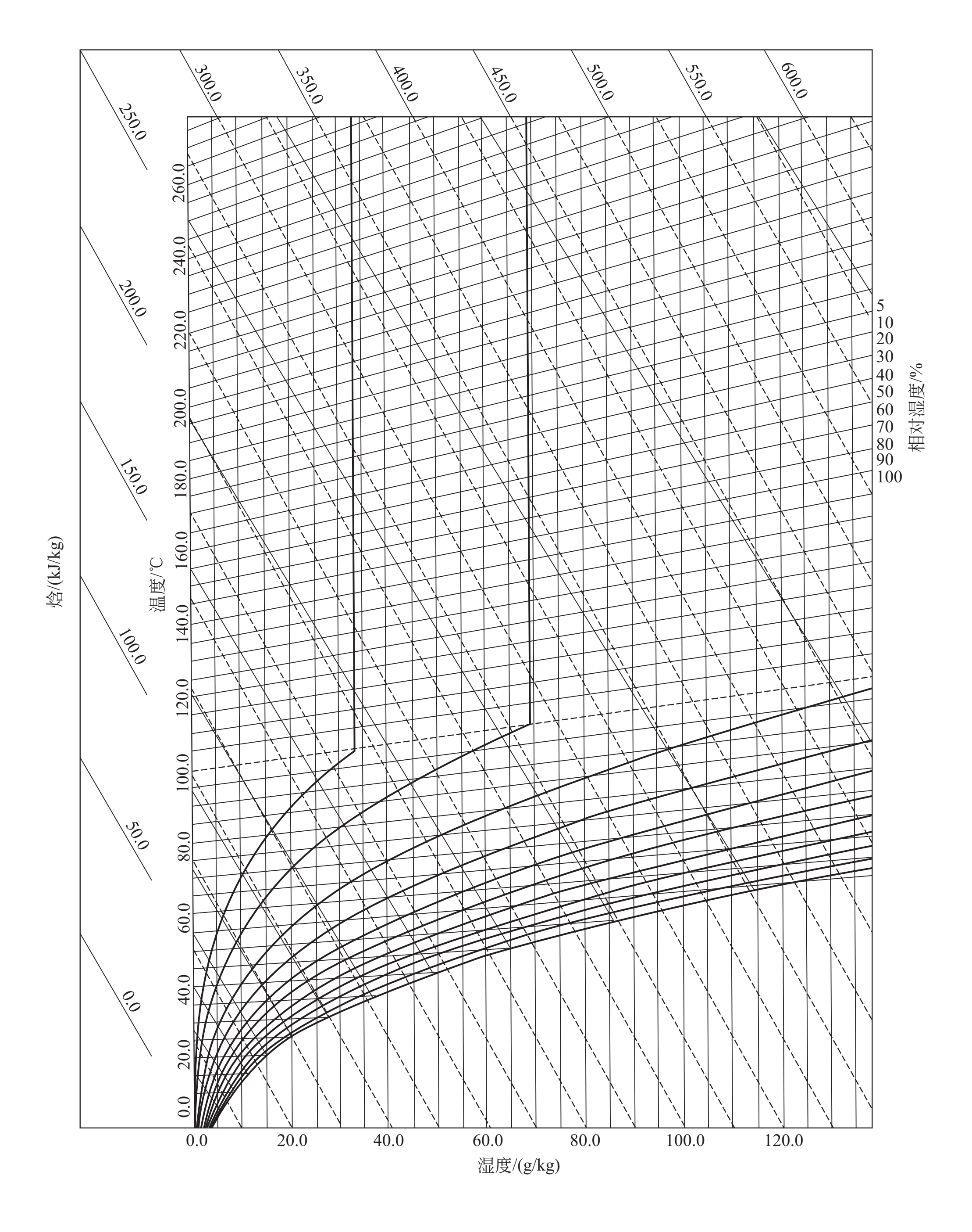


图 6-2　空气-水系统焓-湿（I-x）图（中温）

（压力为 101.325kPa）

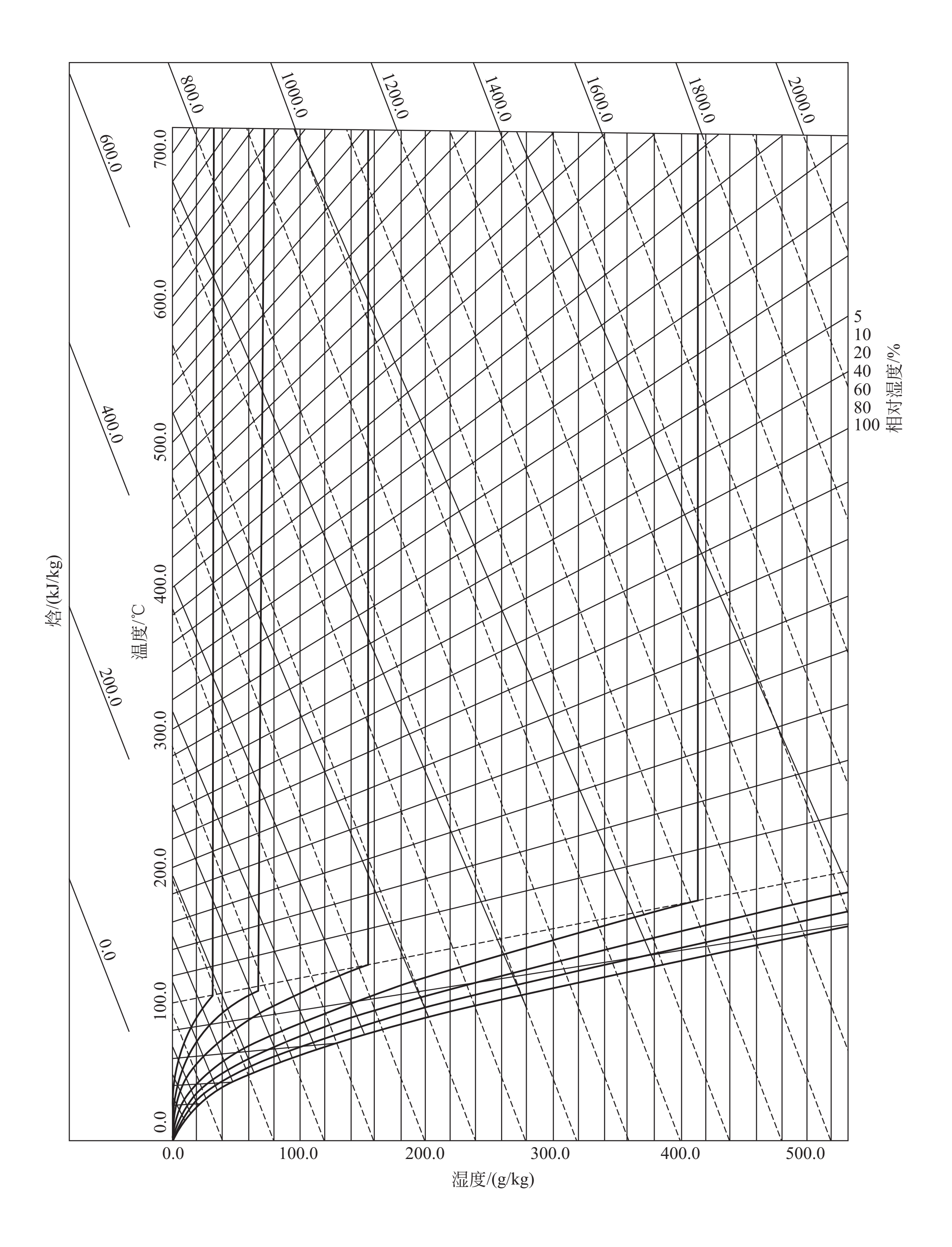


图 6-3 空气-水系统焓-湿（I-x）图（高温）

（压力为 101.325kPa）

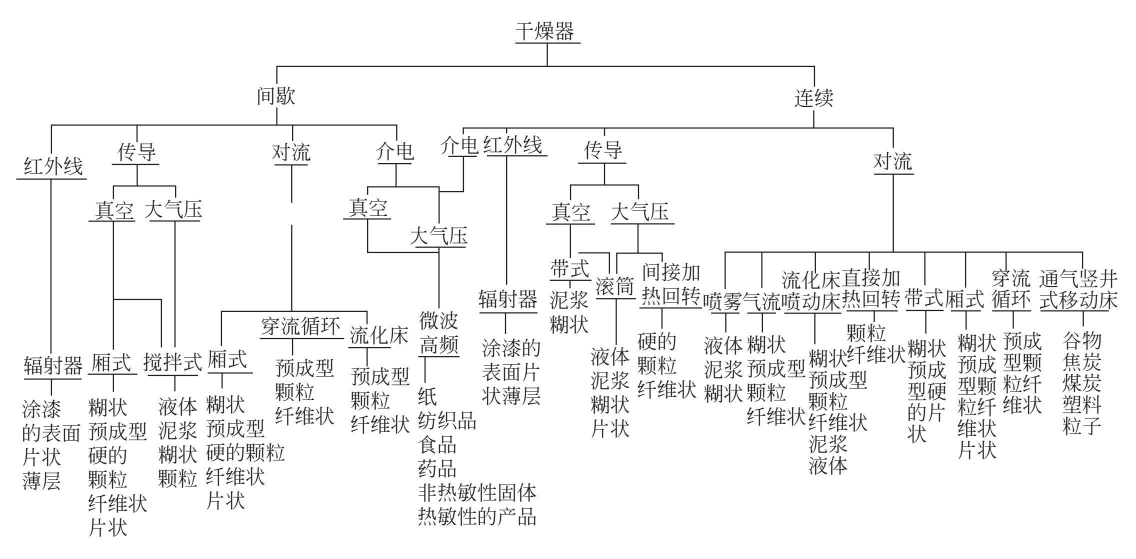


图 6-4　按操作方法和热量供给方法的干燥器分类

度分布及产品的色、光泽、味等。

③ 粉尘回收，溶剂回收。

④ 干燥器安装地点的可行性问题。空间是否能布置此干燥系统，可用的加热空气的能源类型，粉尘排放的条件，噪声及干燥前后的接续工序等。

干燥器的最后选择，通常是一个折中的方案，即操作的总成本。要考虑到产品的性质及安全，安装检修要方便。

除上述之外，要进行物料干燥实验，证明选择的型式是适用的。

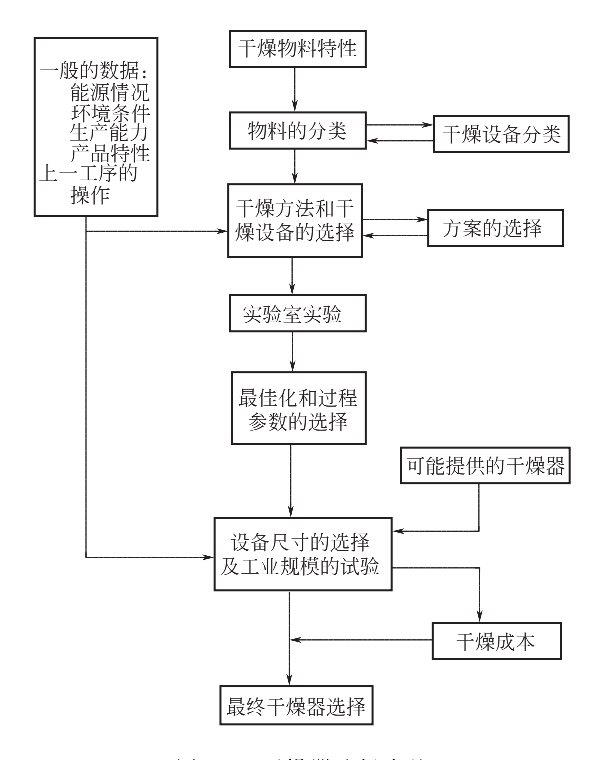


图 6-5　干燥器选择步骤

（2）干燥器选择的步骤

选择干燥器的启动点是确定或测定被干燥物料的特性，进行干燥试验，确定干燥动力学和传递特性，确定干燥设备的工艺尺寸，核算干燥成本，最后确定干燥器型式。可用方块图概括上述步骤，如图 6-5 所示。表 6-1 示出干燥器传热特性及临界含水率，供选型时参考。

表 6-1　干燥器传热特性及临界含水率[2]

热风给热间歇式干燥器				
型　　式	K_a/[W/(℃·m^3 干燥器容积)]	临界含水率/%	($t-t_M$)/℃	入口热风温度/℃
平行流厢型	200～350(α=20～35)	＞20	30～100①	100～150
穿流厢型	3500～9000(粒状)	＞20	50①②	100～150
	1000～3500(泥状成型)			
	(床层厚度 0.1～0.15m)			
热风给热连续式干燥器				
型　　式	K_a/[W/(℃·m^3 干燥器容积)]	临界含水率/%	($t-t_M$)/℃	入口热风温度/℃
回转	100～200	2～3	逆流 80～150	200～600
			并流 100～180	300～600
通气回转	350～1700	2～3	80～100	200～350
气流	3500～7000	1～2	100～180	400～600
流化床	2000～7000	2～3	50～130	100～600
			(卧式多室和一室)	
			80～100	200～350
			(多段逆流)	
喷雾	10～30	30～50	80～90	200～300
	(大粒)(微粉)		(逆流)	
			70～170	200～450
			(并流)	
通风立式	6000～15000	2～3	100～150	200～300
			(逆流)	
洞道式	200～350	＞20	30～60①②	100～200
			(逆流)	
(平行流)	(α=20～35)		50～70①②	100～200
平行流带式	50～90	＞20	和洞道式平行流相同①③	100～200
穿流带式	800～2000	＞20	40～60①②	100～200
热传导式干燥器				
热导式	70～150 (黏着性大时取小值)	2～5	50～100	

① 表面蒸发阶段的值，按最大干燥速率计算。

② 表面蒸发阶段，床层进出口热风与物料温度的平均值。

③ 在①的情况下，装置两端的平均值。

6.3　对流传热干燥器

6.3.1　厢式干燥器

厢式干燥器是最古老的干燥器之一。这种干燥器，由于对几乎所有物料都能进行干燥，再加上它适用于小批量多品种物料的干燥，因此，实验室、研究室及中间工厂都设置大小不等的该型干燥器。

现代的厢式干燥器，应是强制通风加热并且部分热风循环（节能的措施之一）的结构。现在，中国市场已供应此型产品。

6.3.1.1　型式

此型干燥器，按照热风的流动方向可粗略地分为两类。

（1）平行流

热风在盘面（即物料表面）上左右流动，以对流的方式进行热、质交换，如图 6-6 所示。

（2）穿流

热风穿过物料层，与平行流相比，可提高热效率，缩短干燥时间[3]，如图 6-7 所示。其流程如图 6-8 所示。

6.3.1.2　设计参数

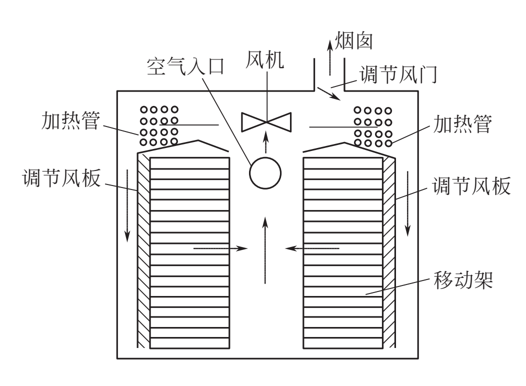
① 国外干燥盘已标准化，其尺寸为800mm×400mm×30mm（长×宽×深），盘间距 75mm。

② 盘内装料深度一般为 25mm。

③ 当干燥进入第二阶段（降速阶段）时，可采用部分废气再循环，最佳废气循环比例为80%～90%。

④ 平行流，空气流动速度约为 0.5～3m/s，蒸发强度为 0.12～1.5kg 水/(h·m^2盘表面积)，单位蒸汽消耗量为 1.8～3.5kg 蒸汽/kg 水，体积传热系数为 230～350W/(m^3·K)。

⑤ 穿流，空气流动速度 0.5～4.5m/s，蒸发强度 2.4kg 水/(h·m^2盘表面积)，压力损失为190～490Pa，体积传热系数 3490～6970W/(m^3·K)。



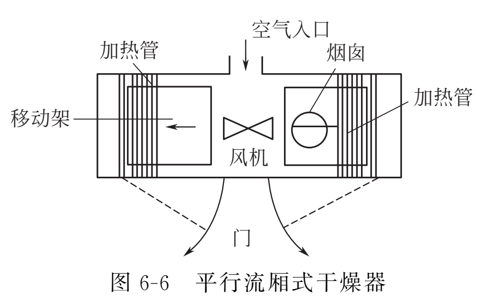


图 6-6　平行流厢式干燥器

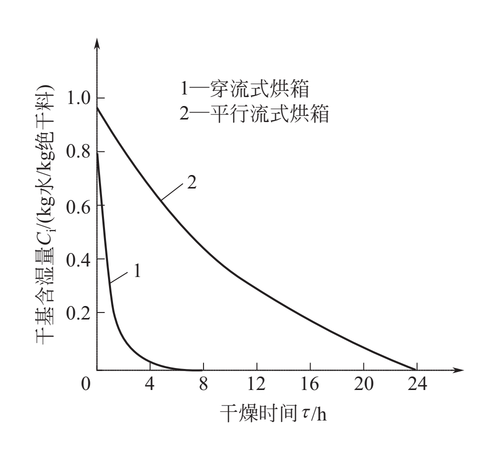


图 6-7　穿流和平行流干燥时间比较

图 6-8　穿流式干燥流程

6.3.2　气流干燥器

6.3.2.1　气流干燥的操作原理和特点

气流干燥，是把含有湿分的粉粒体状等湿物料，加入到干燥管内，分散在热气流中，物料中的湿分在气流输送过程中完成蒸发（即干燥），气-固混合物经旋风分离器分离后，得到粉状

或粒状产品，图 6-9 为气流干燥的工艺流流程。气流干燥，由于热效率高，结构简单，操作方便等原因，在工业上已获得广泛的应用。

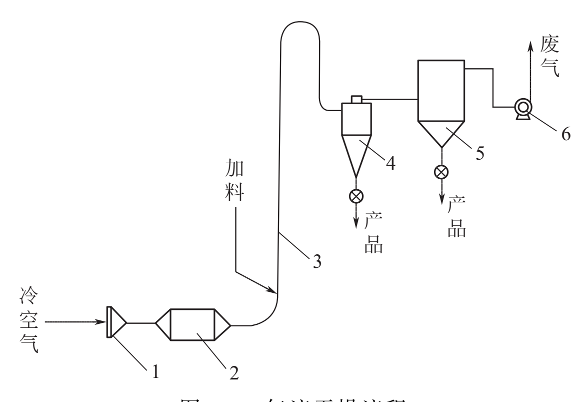


图 6-9　气流干燥流程

1—空气过滤器；2—空气加热器；3—干燥管；4—旋风分离器；5—布袋过滤器；6—引风机

气流干燥有如下特点。

① 干燥时间极短（0.5～3s），适于热敏性物料的干燥。

② 结构简单，占地面积小，易于建造和维修。

③ 干燥器生产能力大，热效率高。

④ 干燥过程易实现自动化、连续化生产，成本较低。

⑤ 由于气速较高，物料磨损严重。

⑥ 对除尘系统要求较高。

6.3.2.2　气流干燥器的型式

下面介绍常用的气流干燥器的型式。

(1) 标准型

图 6-9 示出的就是常用的标准型，未装粉碎机。干燥管道中的气固混合物，首先经旋风分离器，分离下绝大部分产品，然后再经布袋过滤器（或湿法除尘）作进一步分离后排放。

(2) 装有粉碎机的气流干燥器

在干燥管下部装有粉碎机，如图 6-10 所示，粉碎块状物料，以利干燥。由于物料和热风均经过粉碎机，气固混合非常好，在粉碎机中，可以除掉全部水分的 50%～80%。

(3) 环形气流干燥器

在此型装置中，气体和物料围绕一个环形通道运动，粉尘可以分级，如图 6-11 所示。这种装置可根据厂房条件制成任意形状，布置设备非常方便，可以在有限的空间内布置相当长的干燥管。

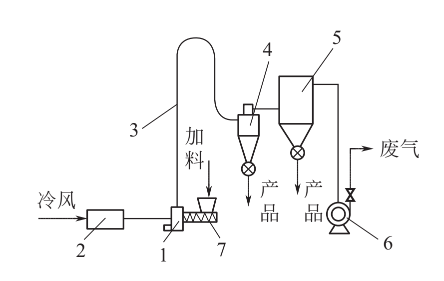


图 6-10　装有粉碎机的气流干燥器

1—粉碎机；2—加热器；3—干燥管；4—旋风分离器；5—布袋过滤器；6—风机；7—加料器

图 6-11　环形气流干燥管

1—加热器；2—分级器；3—环形干燥管；4—风机；5—加料器；6—旋风分离器；7—喷嘴

(4) 喷嘴喷射式气流干燥器[4]

该型装置的总体结构也是一个环形管，在管上装有热气体喷射的喷嘴，可以粉碎物料，使气-固强烈混合，是一个瞬间气流干燥机。其示意图如图 6-12 所示。如果是液态，泥浆料，用

雾化喷嘴加料，具有喷雾干燥的优点。如果是湿粉体物料，可采用螺旋加料器。喷射气流的压力约在 10000mmH_2O 左右。图 6-13 为其干燥工艺流程图。

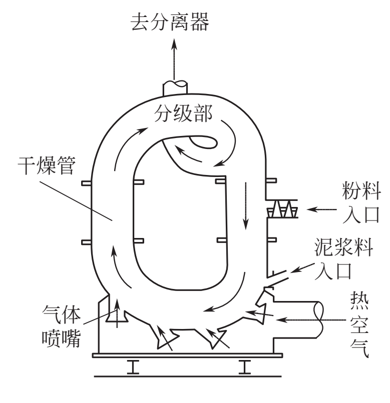


图 6-12　喷嘴喷射式气流干燥器

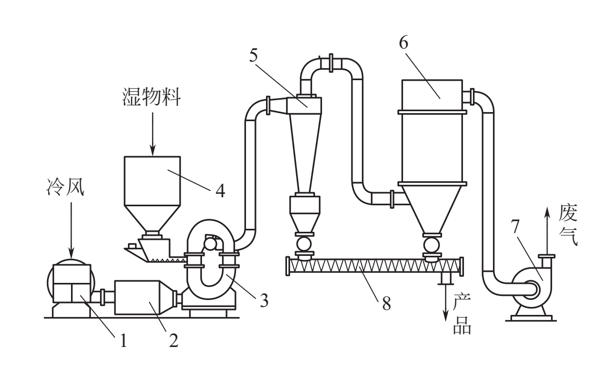


图 6-13　喷嘴喷射式气流干燥流程

1—鼓风机；2—加热器；3—干燥管；4—加料器；
5—旋风分离器；6—布袋过滤器；7—引风机；
8—螺旋出料器

由于是瞬间干燥，产品温度几乎不上升，热敏性和低熔点物料可以安全地进行干燥。

由于气-固的激烈混合，传热效果非常好，其体积传热系数约为 8000～25000 kJ/(m^3·h·℃)，热效率 60%～90%。

这种干燥器的实际应用见表 6-2。

表 6-2　喷嘴喷射式气流干燥器应用实例[4]

物料名称	干燥管直径/mm	原料含水率/%	产品含水率/%	原料供给量/(kg/h)	水分蒸发量/(kg/h)	入口温度/℃	排气温度/℃
氢氧化铝	102	35	1.9	100	34	210	65
硅藻土	102	60	3.5	50	30	300	75
聚四氟乙烯	152	10	0.1	755	75	371	93
橡胶	203	49	0.5	1630	800	327	160
碳酸锌	254	19	0.5	1350	260	426	71
二氧化硅	254	17	0.1	1090	182	371	88
二氧化硅	254	20	0.1	1135	227	370	88
有机颜料	305	45	2	280	120	188	90
硫酸铜	305	65	0.5	1940	1260	427	104
丙烯树脂	356	20	1	2300	460	95	60
无机颜料	356	70	3	500	340	500	250
硅(有机)树脂	356	80	0.5	1500	1200	350	120
沸石	406	30	0.1	1200	360	427	82
氢氧化钙	457	35	0.5	1100	380	215	107
红色颜料	457	50	1	910	872	482	93
滑石粉	457	20	1	5600	1065	593	96
铁酸盐	508	45	0.5	2060	930	400	93
PVC 粉末	508	32	0.5	1510	380	177	65
沸石	559	37	2	6250	2190	426	77
碳酸铝	559	28	0.1	7560	2120	565	107
谷物	102	80	5	85	60	305	100
高炉二次灰	102	21	5.4	650	105	500	110

（5）闭路循环气流干燥器

此种流程主要用于回收有机溶剂，用氮气作为干燥介质，循环使用。其流程如图 6-14 所示。中国石油化工厂中的回收有机溶剂的气流干燥，基本上都采用此系统。

目前，还有一种改进的结构，即在干燥管的直管段上，加上一段或二段扩大段，或称脉冲管，如图 6-15 所示，此种结构可以提高气-固之间的传热系数。

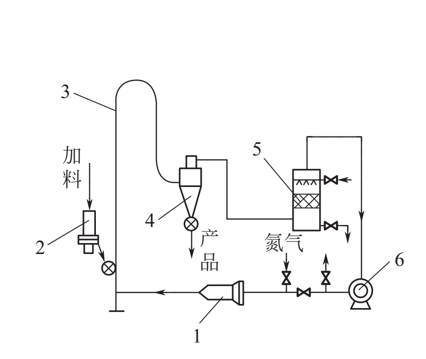


图 6-14　闭路循环气流干燥流程

1—加热器；2—加料器；3—干燥管；
4—旋风分离器；5—洗涤冷凝器；6—风机

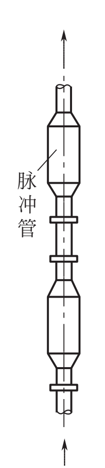


图 6-15　脉冲管

6.3.2.3　气流干燥管有关参数的确定

（1）产品温度

气流干燥的物料临界湿含量通常为 1%～3%（湿基）。

① 若产品的含水率高于上述值时，可以粗略地看作物料的出口温度等于接触热风的绝热饱和温度。

② 若产品含水率低于上述值时，可作下面的两种近似估算。

a. 产品的出口温度比接触热风的绝热饱和温度高 10～15℃。

b. 可用下式粗略估算

$$t_{M_2}=t_\theta+(t_2-t_\theta)\frac{X_c-X_2}{X_c-X_e} \tag{6-1}$$

式中　t_{M_2}——产品温度，℃；

t_θ——绝热饱和温度，℃；

t_2——空气出口温度，℃；

X_c，X_e，X_2——分别为物料的临界湿含量，平衡湿含量及产品湿含量，%（干基）。

③ 精确计算，参见文献［5］。

（2）干燥管直径

干燥管直径 D 用下式计算

$$D=\sqrt{\frac{V}{3600\cdot\frac{\pi}{4}u}} \tag{6-2}$$

式中　D——干燥管直径，m；

V——干燥用空气体积，m^3/h；

u——干燥管中的平均气体速度，m/s；

通常这样选择：$u=u_t+(3\sim5)$，m/s

u_t——颗粒的自由沉降速度，m/s。

(3) 干燥管长度

干燥管长度，通常按经验，选取 16～18m。干燥管长度可按传热方程式计算，其计算式为

$$Z=\frac{Q}{\alpha a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)\Delta t_M} \tag{6-3}$$

式中　Z——干燥管长度，m；

Q——由空气传给物料的热量，kJ/h，由热量衡算求得；

α——气-固之间的传热系数，查有关手册；

a——单位干燥管体积内的干燥表面积，m^2/m^3；

$$a=\frac{G_c}{3600a_v d_p^3\rho_s}\cdot\frac{a_s d_p^2}{\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)u_s} \tag{6-4}$$

G_c，d_p，ρ_s——分别为绝干物料量，颗粒的直径及密度；

a_v，a_s——非球形颗粒的体积与面积系数，在一般情况下，$a_s/a_v=6$；

u_s——颗粒的运动速度。

式(6-4) 可简化为

$$\left(a\cdot\frac{\pi}{4}D^2\right)=\frac{G_c}{600d_p\rho_s(u-u_t)} \tag{6-4a}$$

Δt_M——对数平均温度差。

(4) 气流干燥系统各部分的压力损失

可按下述值（单位为 Pa）估算。

空气加热器 190～290；干燥管 1200～2500；粉碎机 290～490；旋风分离器 790～1200；总压力损失 2500～4500。

【例 6-1】 设计一气流干燥器，已知条件如下：干燥 $KClO_3$ 晶体物料，湿料含水 $w_1=2\%$，产品含水 $w_2=0.03\%$，临界含水量 $w_c=1\%$（以上均为湿基）。物料平均颗粒直径 $d_p=0.6mm$，最大直径 $d_{p,m}=1mm$，物料密度$\rho_s=2300kg/m^3$。产品产量 $G_2=1500kg/h$。物料进入与排出干燥器的温度分别为 $t_{M_1}=15℃$，$t_{M_2}=50℃$。物料比热容 $c_M=0.8kJ/(kg\cdot℃)$。用空气作为干燥介质，环境温度和相对湿度分别为 $t_0=15℃$，$\varphi_0=80\%$；空气进入和排出干燥器的温度分别为 $t_1=146℃$，$t_2=64℃$。

解　(1) 水分蒸发量　$W=G_2\dfrac{w_1-w_2}{100-w_1}=1500\times\dfrac{2-0.03}{100-2}kg/h=30.15kg/h$

投料量 $G_1=G_2+W=(1500+30.15)kg/h=1530.15kg/h$

(2) 空气用量

要确定空气用量，必须求出空气离开干燥器的湿含量 x_2。用下式可求出 x_2，即

$$\frac{I-I_1}{x-x_1}=\frac{I_2-I_1}{x_2-x_1}=-(q_1+q_M)+c_w t_{M_1}=-\sum q+c_w t_{M_1}$$

式中，c_w 为水的比热容，4.187kJ/(kg·℃)；q_1 为干燥器散热损失，kJ/kg；q_M 为物料升温所需热量，kJ/kg。

根据已知条件，将空气的各状态示出在图 6-16 上。

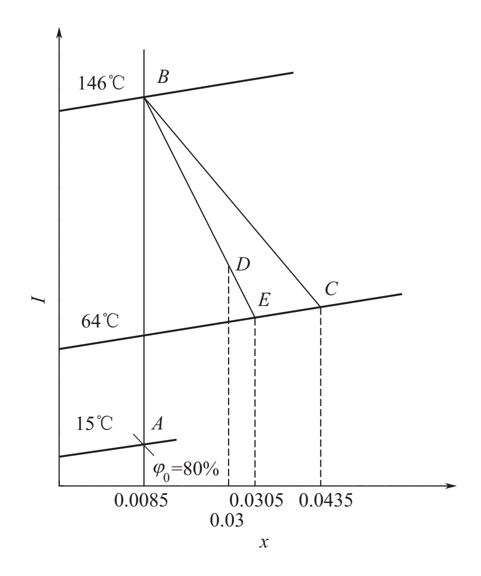


图 6-16　例 6-1 之空气状态

A 点（$t_0=15℃$，$\varphi_0=80\%$，$x_0=0.0085$，$I_0=37.7$kJ/kg）

B 点（$t_1=146℃$，$x_1=0.0085$，$I_1=169.5$kJ/kg）

C 点（绝热干燥过程，$t_2=64℃$，$x_2'=0.0435$）

按照绝热干燥过程所需总热量的 5%估算干燥器的散热损失。绝热干燥过程中，蒸发每千克水所需的空气用量为

$$l=\frac{1}{x_2'-x_0}=\frac{1}{0.0435-0.0085}\text{kg/kg}=28.6\text{kg/kg}$$

蒸发每千克水所需的热量为

$$q=l(I_1-I_0)=28.6(169.5\text{-}37.7)\text{kJ/kg}=3769\text{kJ/kg}$$

热损失　　　　　　$q_1=q\times5\%=3769\times5\%\text{kJ/kg}=188.5\text{kJ/kg}$

蒸发每千克物料升温所需热量

$$q_M=\frac{G_2c_M(t_{M_2}-t_{M_1})}{W}=\frac{1500\times0.8(50-15)}{30.15}\text{kJ/kg}=1393\text{kJ/kg}$$

则

$$-(q_1+q_M)+c_wt_{M_1}=[-(1393+188.5)+4.187\times15]\text{kJ/kg}=-1518.7\text{kJ/kg}$$

任取一点 $x=0.03$，与 $x=0.03$ 对应的 I 值为

$$\begin{aligned}I&=I_1+(-\sum q+c_wt_{M_1})(x-x_1)\\&=[169.5-1518.7(0.03-0.0085)]\text{kJ/kg}\\&=136.8\text{kJ/kg}\end{aligned}$$

在图 6-16 上，作 B 点与 D 点（$x=0.03$，$I=136.8$）的连线，并延长与 $t_2=64℃$线相交于 E 点，E 点便为空气出口状态，由 I-x 图上查得 $x_2=0.0305$。

干空气总用量为

$$L=\frac{W}{x_2-x_1}=\frac{30.15}{0.0305-0.0085}\text{kg/h}=1370.5\text{kg/h}$$

湿空气比容 v 可按平均温度 $t=(146+64)/2=105℃$ 及平均湿含量 $x=(0.0305+0.0085)/2=0.0195$ 计算，即

$$\begin{aligned}v&=(22.4/29+22.4\times0.0195/18)\times(273+105)/273\text{m}^3/\text{h}\\&=1.103\text{m}^3/\text{kg}\end{aligned}$$

湿空气体积为

$$V=Lv=1370.5\times1.103\text{m}^3/\text{h}=1511.7\text{m}^3/\text{h}$$

(3) 干燥管直径

采用带两段脉冲管的设计。选取干燥管内的气体速度 $u_1=20\text{m/s}$，则干燥管内径为

$$D_1=\sqrt{\frac{V/3600}{\pi/4\cdot u_1}}=\sqrt{\frac{1511.7/3600}{\pi/4\times20}}\text{m}=0.1635\text{m}$$

取 $D_1=165\text{mm}$。

选用脉冲管内的气体速度 $u_2=u_t+3\text{m/s}$，u_t为颗粒的自由沉降速度。u_t可用下式计算

$$u_t=\left[\frac{4}{3}\cdot\frac{d_p(\rho_s-\rho_a)g}{\xi\rho_a}\right]^{\frac{1}{2}}$$

若 $Re_t=1\sim500$ 范围内，可将阻力系数 $\xi=18.5/Re_t^{0.6}$ 代入上式，则简化为

$$u_t=\frac{0.78d_{p,m}^{1.14}(\rho_s-\rho_a)^{0.714}}{\mu_a^{0.429}\rho_a^{0.286}}=\frac{0.78(0.001)^{1.14}(2300-0.934)^{0.714}}{(2.2\times10^{-5})^{0.429}(0.934)^{0.286}}\text{m/s}=7.59\text{m/s}$$

(105℃时，$\rho_a=0.934\text{kg/m}^3$，$\mu_a=2.2\times10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$)

需校验 Re_t是否在过渡区，$Re_t=\dfrac{d_{p,m}u_t\rho_a}{\mu_a}=\dfrac{0.001\times7.59\times0.934}{2.2\times10^{-5}}=322.23<500$，属于过渡区，$u_t$计算结果正确。

选用脉冲管内气体速度 $u_2=u_t+3\text{m/s}=7.59+3=10.59\text{m/s}$，则脉冲管内径为

$$D_2=\sqrt{\frac{1511.7/3600}{\pi/4\times10.59}}=0.225\text{m}=225\text{mm}$$

(4) 干燥管长度

按式(6-3) 计算干燥管长度 Z。现分别计算各参数。

① 计算干燥管所需总热量 Q

$Q=Q_1+Q_2$，Q_1和 Q_2分别为恒速段和降速段所需热量。

现将湿基含量换算成干基含量，即

$$X_1=w_1/(1-w_1)=0.02/(1-0.02)=0.0204$$

$$X_2=w_2/(1-w_2)=0.0003/(1-0.0003)=0.0003$$

$$X_c=w_c/(1-w_c)=0.01/(1-0.01)=0.01$$

$$G_c\approx G_2$$

物料和空气温度的变化情况如图 6-17 所示。在降速段，物料的水分汽化温度取 $t'_\theta=(t_\theta+t_{M_2})/2=(41+50)/2=45.5℃$，在此温度下的气化潜热 $\gamma'_\theta=2389.5\text{kJ/kg}$（由有关数据手册查得），在恒速段，$t_\theta=41℃$，气化潜热 $\gamma_\theta=2400.6\text{kJ/kg}$。

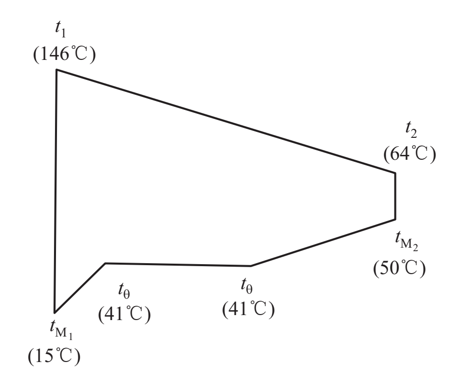


图 6-17　例 6-1 的物料和空气的温度变化

恒速段所需热量

$$Q_2=G_c[(X_1-X_c)\gamma_\theta+(c_M+c_wX_1)(t_\theta-t_{M_1}])$$
$$=1500[(0.0204-0.01)\times2400.6+(1.005+4.187\times0.0204)(41-15)]\ \text{kJ/h}$$
$$=79980\text{kJ/h}$$

降速段所需热量

$$Q_2=G_c[(X_c-X_2)\gamma'_\theta+(c_M+c_wX_2)(t_{M_2}-t_\theta)]$$
$$=1500[(0.01-0.0003)\times2389.5+(1.005+4.187\times0.0003)(50-41)]\ \text{kJ/h}$$
$$=48360\text{kJ/h}$$

故干燥管所需总热量为

$$Q=(79980+48360)\text{kJ/h}=128340\text{kJ/h}。$$

② 计算全管对数平均温度差

$$\Delta t_M=\frac{(t_1-t_{M_1})-(t_2-t_{M_2})}{\ln\dfrac{t_1-t_{M_1}}{t_2-t_{M_2}}}=\frac{(164-15)-(64-50)}{\ln\dfrac{164\text{-}15}{64\text{-}50}}$$
$$=57.2℃$$

③ 计算管内传热系数 α

已知　105℃时的空气黏度$\mu_a=2.2\times10^{-5}$ Pa・s，密度$\rho_a=0.934\text{kg/m}^3$，热导率$\lambda_a=0.117\text{kJ/(m・h・℃)}$。颗粒平均直径$d_p=0.6$mm 的自由沉降速度为

$$u_t=\frac{0.78\times(0.0006)^{1.14}(2300-0.934)^{0.714}}{(2.2\times10^{-5})^{0.429}(0.934)^{0.286}}\text{m/s}=4.2\text{m/s}$$

校验雷诺数是否在过渡区

$$Re_t=\frac{d_pu_t\rho_a}{\mu_a}=\frac{0.0006\times4.2\times0.934}{2.2\times10^{-5}}=107<500$$，在过渡区，u_t计算正确。

用 $Nu=\frac{\alpha d_p}{\lambda_a}=2+0.54Re_t^{0.5}$ 计算管内传热系数 α，故

$$\alpha=\frac{\lambda_a}{d_p}(2+0.54Re_t^{0.5})=\frac{0.117}{0.0006}[2+0.54(107)^{0.5}]\ \text{kJ/(m}^2\text{・h・℃)}$$
$$=1480\text{kJ/(m}^2\text{・h・℃)}$$

④ 计算$\left(\alpha\cdot\frac{\pi}{4}D^2\right)$ 值［见式(6-4a)］

$$\left(a \cdot \frac{\pi}{4}D^2\right)=\frac{G_c}{600 d_p \rho_s (u-u_t)}=\frac{1500}{600\times0.0006\times2300\times(20-4.2)}$$
$$=0.115$$

干燥管长度

$$Z=\frac{Q}{\alpha a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)\Delta t_M}=\frac{128340}{1480\times0.115\times57.2}\text{m}=13.18\text{m}$$

取干燥管有效长度为 14m，其中设置二段脉冲管，每段 2m。

6.3.3 流化床干燥器

6.3.3.1 操作原理及特点

当气体向上流动并穿过颗粒床层时，该床层的压力降、空隙率和流速的关系如图 6-18 所示。典型的压力降和气速的关系见图 6-19。

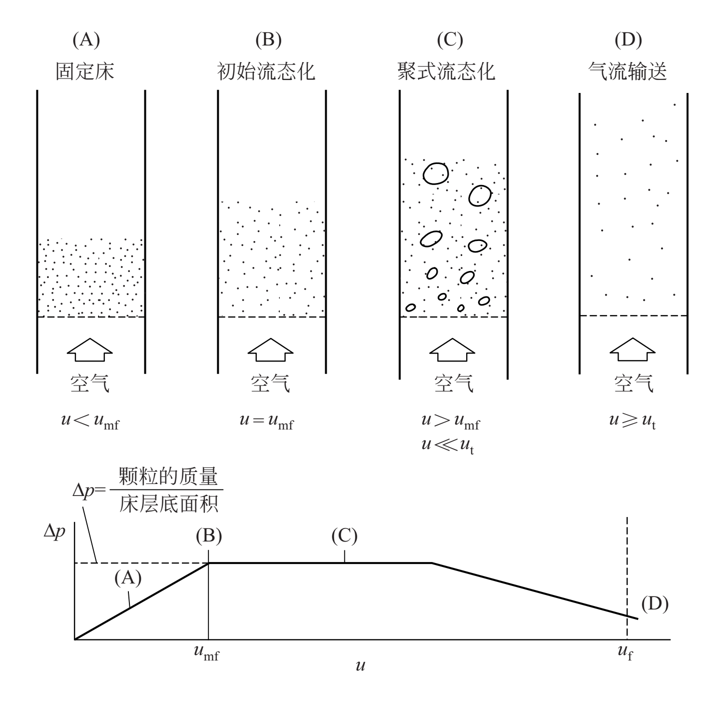


图 6-18 理想流态化床层的压力降、空隙率和流速的关系

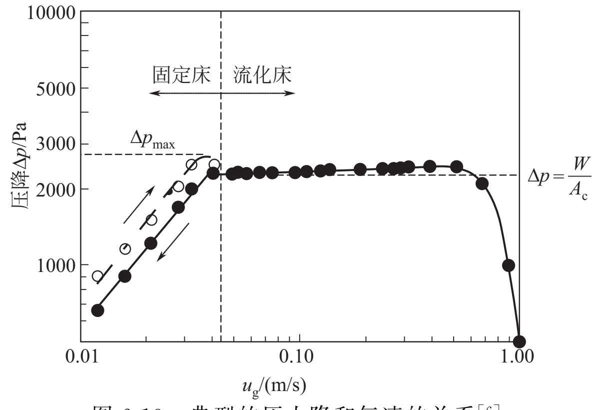


图 6-19 典型的压力降和气速的关系[6]

当流速较小时，颗粒静止不动，气体只在颗粒之间的缝隙通过，这时床层的状态称为固定床，如图 6-18 中的（A）所示。流速继续增加到（B）点时，床层的压力降正好等于床层颗粒的质量，每个颗粒可以在床层中自由运动，此时床层变高，空隙率变大，如图 6-18 中（B）所示，整个床层具有了流体的状态，此种状态被称之为固体流态化。相应于（B）点的气体速度称为最小流态化速度或临界流态化速度（u_{mf}）。继续增加流速，床层压

力降不变，如图 6-18 中（C）所示，床层中有气泡产生。继续增加流速到（D）点时，气速达到了颗粒的自由沉降速度（u_t）或称带出速度，颗粒被夹带出床层。流化床干燥器的操作速度（u），一般情况下，就在（B）与（D）之间，即 $u_{mf} \leqslant u \leqslant u_t$。操作速度 u 由实验确定。

关于临界流态化速度（即最小流态化速度）的计算，可参看文献［6，7，35］。

湿物料加入流化床干燥器中，如图 6-20 所示，干燥用热风由筛板下部进入并穿过床层，物料流化起来，干燥后物料由出料口排出，含有粉尘的废气由顶部排出，进入气-固分离装置。

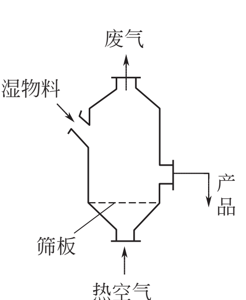


图 6-20　流态化干燥

流化床干燥器特点：

① 颗粒与热风之间能够充分混合，传热传质效果好，小装置可处理大产量物料；

② 床层温度分布非常均匀；

③ 物料在干燥器内的停留时间可以任意调节，可以获得湿含量很低的产品；

④ 结构简单，运动件少，造价低；

⑤ 操作简便，维修方便；

⑥ 不适用于干燥湿含量太高的物料（若用，须采取特殊措施）。

6.3.3.2　单层和卧式多室流化床干燥器

（1）单层流化床干燥器

单层流化床干燥器，只有一个筛板，如图 6-21 所示。这是一种常用的型式。它可间歇或连续操作，连续操作时，设计时要设置中心隔板，以防短路。

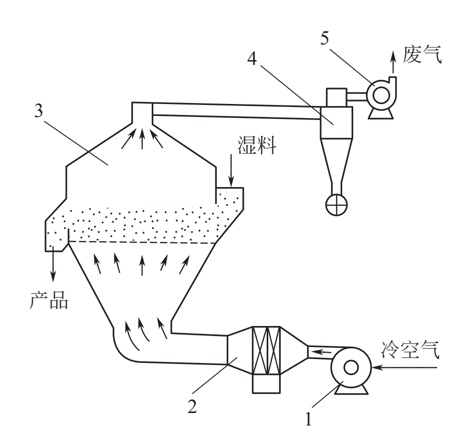


图 6-21　单层流化床干燥器

1—鼓风机；2—空气加热器；3—干燥器；4—旋风分离器；5—引风机

（2）卧式多室流化床干燥器

此型是一种常用的型式，如图 6-22 所示。它是一矩形外壳，在气体分布板上方用隔板分成若干个室，以使颗粒物料均匀分布。

此型多用作连续操作。在卧式多室的基础上，又作了一些改进，介绍如下。

① 阶梯式卧式多室流化床干燥。如图 6-23 所示。这样设计的目的是保证每个室的物料都能均匀的流化。

② 带搅拌的卧式多室流化床干燥器。当物料湿含量较高又易结块时，一般在加料的第一室加设搅拌器，如图 6-24 所示。这台装置也是阶梯式卧式多室干燥器，用于超高分子量聚乙烯的干燥[8]。

③ 设置内换热器。当干燥器所需热量很大而流态化所需热空气量较少时，采用内换热器的方法最经济。此时，热空气只起保持流化作用并带走湿分，热量主要由内换热器供给，这种操作，节省能量。内换热器要便于检修和安装。图 6-25 给出其示意图。

此外，还有许多其它型式的流化床干燥器，如脉冲和热泵流化床干燥器，如图 6-26 及图 6-27所示。

（3）单层及卧式多室流化床干燥器参数的确定

① 操作速度。操作速度 $u=(0.1\sim0.8)u_t$，一般由实验确定。

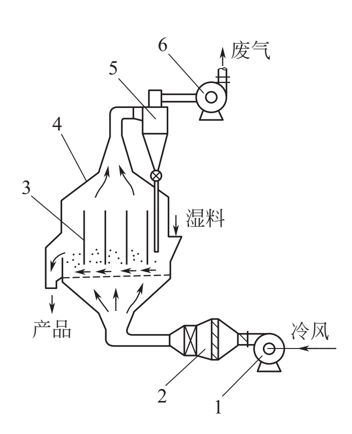


图 6-22 卧式多室流化床干燥器干燥流程

1—鼓风机；2—空气加热器；3—隔板；4—干燥器；5—旋风分离器；6—引风机

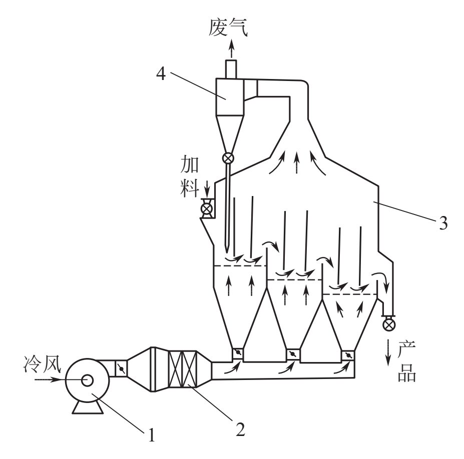


图 6-23 阶梯式卧式多室流化床干燥器干燥流程

1—鼓风机；2—加热器；3—干燥器；4—旋风分离器

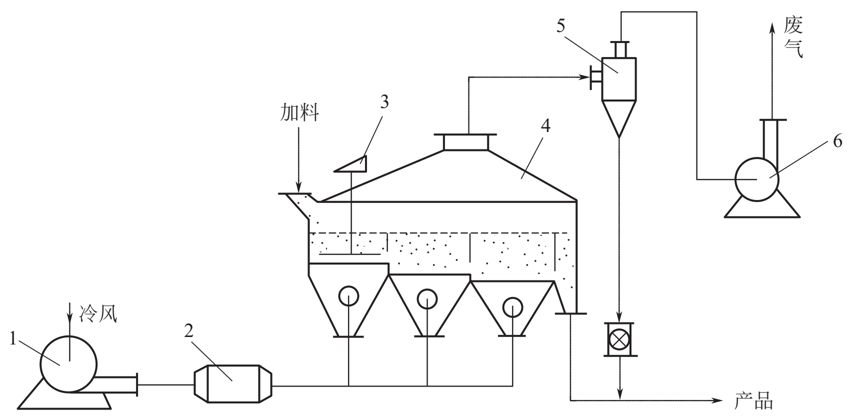


图 6-24 带搅拌的阶梯式卧式流化床干燥流程

1—鼓风机；2—加热器；3—搅拌器；4—干燥器；5—旋风分离器；6—引风机

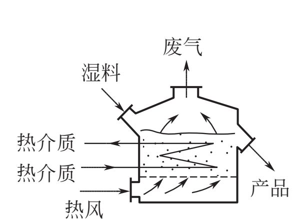


图 6-25 设置内换热器的干燥器

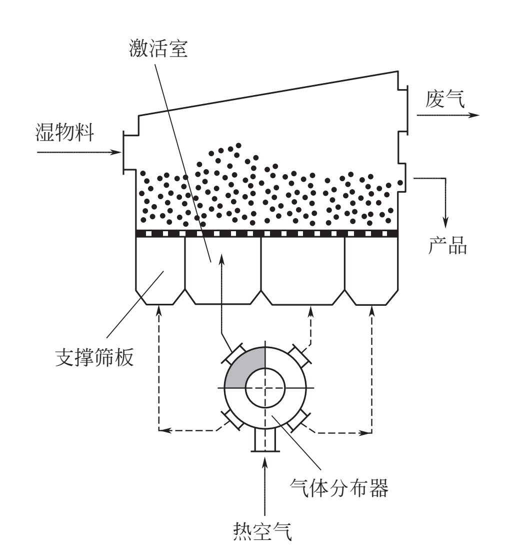


图 6-26 脉冲流化床干燥器[9]

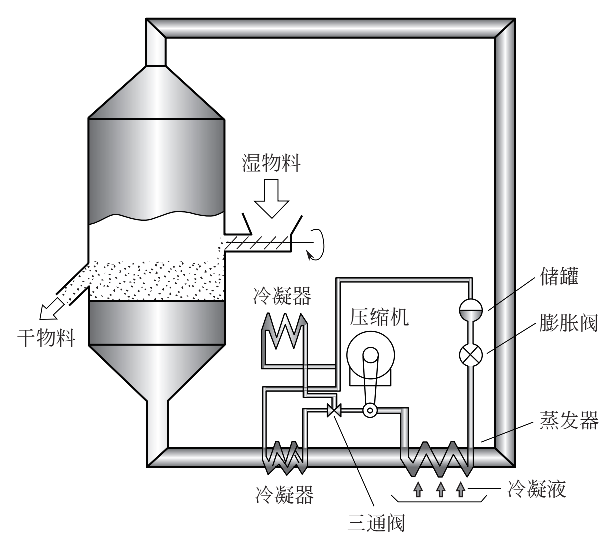


图 6-27 热泵流化床干燥[9]

② 气体分布板。干燥用气体分布板的开孔率一般为3%～10%。分布板要有一定的压力损失，以均布气体。分布板的型式有多孔筛板，筛板上布置金属丝网，烧结陶瓷板及各种型式的分布帽。

③ 湿物料水分。通常，粉状物料含水2%～8%适宜，粒状物料含水10%～15%适宜。对于太湿的物料，也可以采取一些特殊措施使之相适应。

④ 物料的粒径。通常，物料的粒径范围为20～30μm至5～6mm是适宜的。经济流速的大致界限（高限）为3～4m/s。

⑤ 静止床层高度。静止床层高度一般为50～150mm（大型流化床除外）。

⑥ 平均停留时间。物料在流化床内的平均停留时间，可用下式计算。

$$\tau=\frac{Z_b \rho_b A_b}{G_c} \tag{6-5}$$

式中 τ——平均停留时间，h；

A_b——床层底面积，m^2；

Z_b——静止床层高度，m；

G_c——干物料量，kg/h；

ρ_b——物料堆积密度，kg/m。

关于流化床的传热系数和底面积（单层及卧式多室）的计算，请参看文献[10，11]。

6.3.3.3 振动流化床干燥器

(1) 操作原理

振动流化床是将机械振动的能量引入到普通流化床上的一种改进型式。振动流化床在中国的化工、医药、食品、冶金、盐业等部门有数百套装置在运转中。

振动流化床干燥器的外形如图6-28所示。其操作原理如图6-29所示。

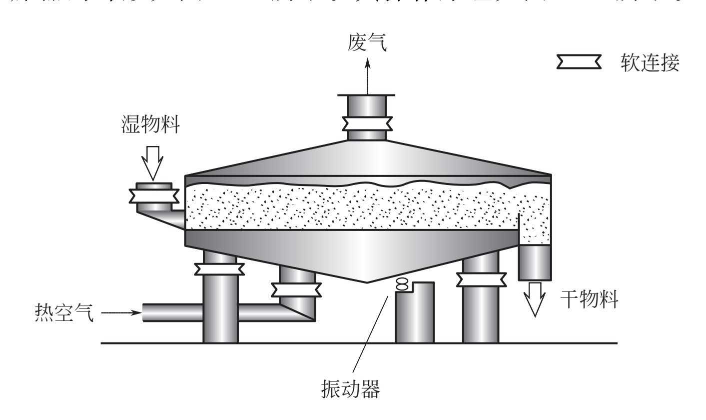


图6-28 振动流化床干燥器外形[9]

在振动方向上可有三种类型：垂直振动，水平振动和与床层轴线成一定角度的振动。干燥常用第三种，这种流化效果较好。

振动方式可分为整体装置振动和仅分布板振动两种，现在绝大多数采用的是整体装置振动。

振动流化床干燥器适用于下列情况：

① 宽的颗粒尺寸分布；

② 低强度的湿颗粒及干颗粒；

③ 黏性或热塑性的颗粒；

④ 具有黏性的湿物料；

⑤ 作为两级干燥的第一级干燥器。

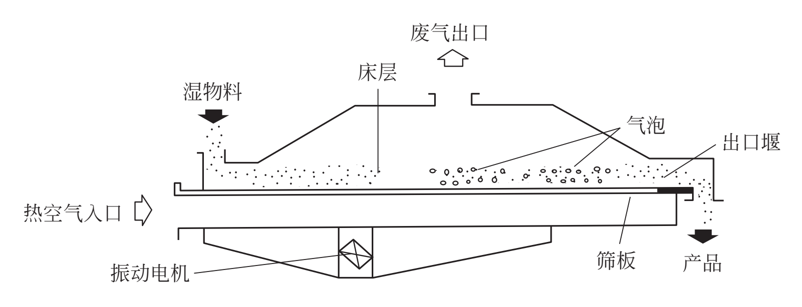


图 6-29　振动流化床干燥器操作原理

由于振动和流态化的联合作用，物料非常容易地从干燥器一端输送到另一端而完成干燥任务。在振动流化床中，由于振动的作用，破坏了颗粒间的摩擦力，改善了流化质量。由于振动，操作的空塔气速，可低于最小流态化速度的20%左右，节省空气用量，减少热损失。

在普通流化床中，由于气泡的作用，床层颗粒被激烈的搅拌，容易发生颗粒的脆性磨损。

(2) 操作参数[36,37]

根据振动加速度（$A_a f^2/g$）的数量级，振动流化床操作划分为三个操作范围。

a. 振动状态。当 $A_a f^2/g<1$（A_a为振幅，f 为振动频率，g 为重力加速度）时，床层的特性就像普通流化床一样，振动只是帮助改善床层的稳定性和均匀性。

b. 亚振动流化床。当 $A_a f^2/g\approx 1$ 时，振动和气体流动这二者都影响着流态化。

c. 振动流化床。当 $A_a f^2/g>1$ 时，床层基本上只受振动力的作用，空气仅用来作为传热传质的介质。

① 最小（起始）流态化速度。当振动加到床层上而颗粒由固定状态向悬浮状态转变时，是相当平稳的，而且最小流态化速度比普通流化床约低20%～30%，如图6-30所示。振动流化床的速度和压力降关系曲线如图6-31所示。图中 $K=A_a f^2/g$，K 称为振动强度。

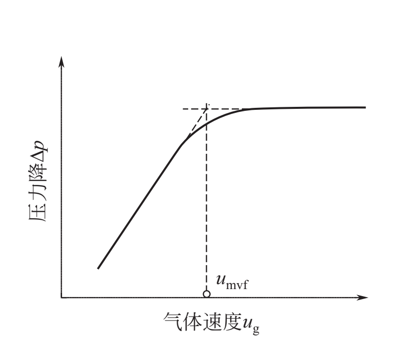


图 6-30　最小振动流态化速度曲线

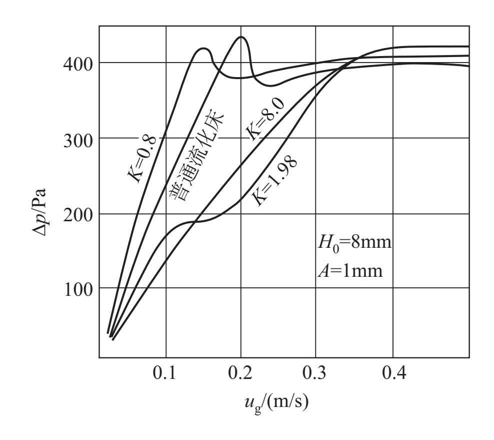


图 6-31　振动流化床的速度与压降曲线

最小流态化速度可用下式计算

$$u_{mvf}=52.4(\rho_s/\rho_g)^{0.63}\left(\frac{1}{\nu_g}\right)d_p^{0.88}\left[1-\frac{A_a f^2}{g}\exp(7\times 10^{-4}f^{1.28})\left(\frac{H_0}{d_p}\right)^{0.5}\right] \tag{6-6}$$

式中　u_{mvf}——最小振动流态化速度，m/s；

d_p——颗粒直径，m；

ρ_s——物料密度，kg/m^3；

f——振动频率，1/s；

ρ_g——气体密度，kg/m^3；

H_0——静止床层高度，m；

ν_g——气体运动黏度，m^2/s。

在文献［12］中，列举了近三十年来发表的最小流态化速度及在最小流态化速度下的床层压降，可供参考。

振动流化床的物料流化首先发生在床层的底部，物料容易疏松，促使流化更加均匀，避免或减少沟流和腾涌现象，这样，床层可以在较低的气速下流化。

② 床层压力降。振动流化床层的压力降主要决定于振动强度。由于采用的测量压力降方法不同，获得的关联式有显著的差别。压力降可用下式计算。

$$\frac{\Delta p_{vf}}{\Delta p}=\left(\frac{A_a f^2}{g}\right)^{-m} \tag{6-7}$$

式中　Δp_{vf}——振动流化床床层压力降；

Δp——无振动时的流化床压力降。

$$m=0.41+0.196 d_p \rho_s。$$

文献还发表一些振动流化床床层压降公式[12]，可参考。

③ 床层空隙率。振动流化床床层空隙率决定于振动强度，可用下式计算

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}=1-\exp\left[-0.54(K_f-1)\left(\frac{A_a f^2}{g}\right)\right]^{0.75/K_f} \tag{6-8}$$

式中　ε——振动流化床空隙率；

ε_0——固定床空隙率；

K_f——流化数，即操作速度与最小流化速度之比。

关于振动流化床层空隙率，还有其它关联式，请查阅文献［12］。

④ 振动流化床床层的传热。振动可以强化床层和气体之间的传热，特别是对细颗粒更为有效。

床层和气体之间的传热可用下式计算。

$$K=K_0\times 14\times\frac{A_a f^{0.65}}{u} \tag{6-9}$$

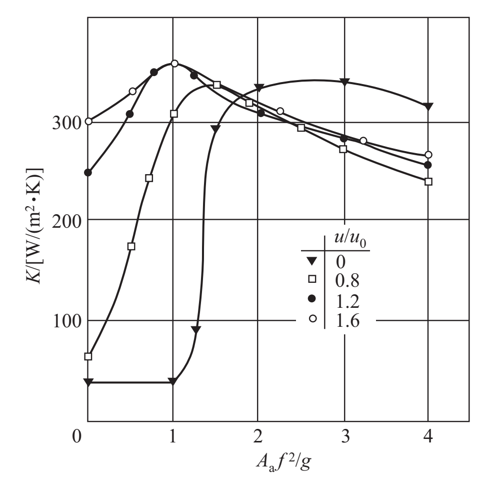
式中　K——振动流化床的传热系数；

K_0——无振动时，在相同 u_g 时的传热系数。

图 6-32 示出了振动流化床的传热系数曲线。实验发现，大部分热量和质量的传递，发生在分布板上面几毫米处，这和普通流化床干燥器的规律是一致的。由图 6-32 可看到，当 $A_0 f^2/g$ 达到某一值时，K 开始下降。如果在振动流化床层内设置内换热器，则床层和接触表面的传热系数随振动速度的增加而增加，但到一定程度后 K 值下降，如图 6-33 所示。

（3）振动流化床干燥器的工业应用

前已述及，振动流化床干燥器在各行业中已获得广泛的应用，目前还在继续扩大和推广中。



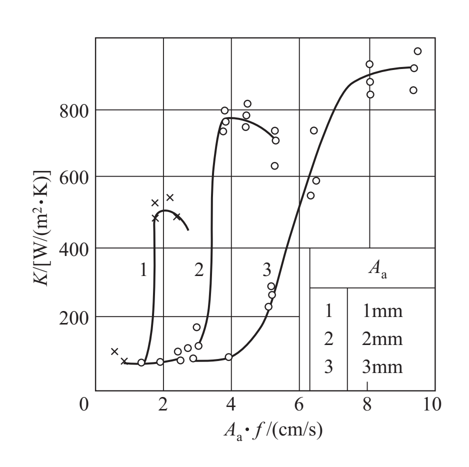


图 6-32　振动流化床床层传热系数曲线

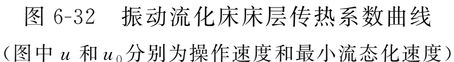

（图中 u 和 u_0 分别为操作速度和最小流态化速度）

图 6-33　K 和 $A_a f$ 的关系

目前多数应用的为卧式矩形截面的振动流化床干燥器，有许多厂家生产。表 6-3 给出某厂家的振动流化床干燥器系列产品型号。

表 6-3　振动流化床干燥器产品型号规格

<table>
<tr><th>产品名称</th><th>型号与规格</th><th>产品名称</th><th>型号与规格</th></tr>
<tr><td rowspan="9">振动流化床干燥机</td><td>GZQ-3×30</td><td rowspan="6">振动流化床盐业用干燥机</td><td>QZKY-9×6</td></tr>
<tr><td>GZQ-3×45</td><td>QZKY-9×75</td></tr>
<tr><td>GZQ-6×45</td><td>QZKY-12×75</td></tr>
<tr><td>GZQ-6×60</td><td>QZKY-15×75</td></tr>
<tr><td>GZQ-6×75</td><td>QZKY-18×80</td></tr>
<tr><td>GZQ-9×60</td><td>QZKY-20×90</td></tr>
<tr><td>GZQ-9×75</td><td rowspan="3">振动流化床软连接干燥机（上箱体不振动）</td><td rowspan="3">GZR-9×60
GZR-9×75
GZR-12×75
GZR-15×75</td></tr>
<tr><td>GZQ-12×75</td></tr>
<tr><td>GZQ-15×75</td></tr>
</table>

图 6-34 示出的是三级串联的振动流化床干燥器干燥魔芋切片的实际应用例子[13]。其操作参数如下：振幅 $A_a=2\sim3$mm，频率 $f=16$Hz，空气速度 $u_g=1.4\sim1.5$m/s，切片尺寸为10mm×10mm×2mm～20mm×20mm×3mm。

除了矩形截面之外，还有一种立式圆形振动流化床干燥，如图 6-35 所示。其主振体是由多层环状布置的变螺旋角多孔板叠落而成，并由隔振弹簧支承于机架上，多孔板的螺旋角呈递减变化。在两台电机的激振下，达到同步状态，使物料在各个多孔板上作等角速度圆周运动。干燥用热风，自下而上依次穿流通过各层多孔板，使物料呈流化状态，物料由上而下依次流过各层多孔板，最后由底部排出。

立式圆形振动流化床干燥的工艺流程如图 6-36 所示。此种干燥机的主要特点是占地面积小。

此种干燥机的某企业标准，如表 6-4 所示。

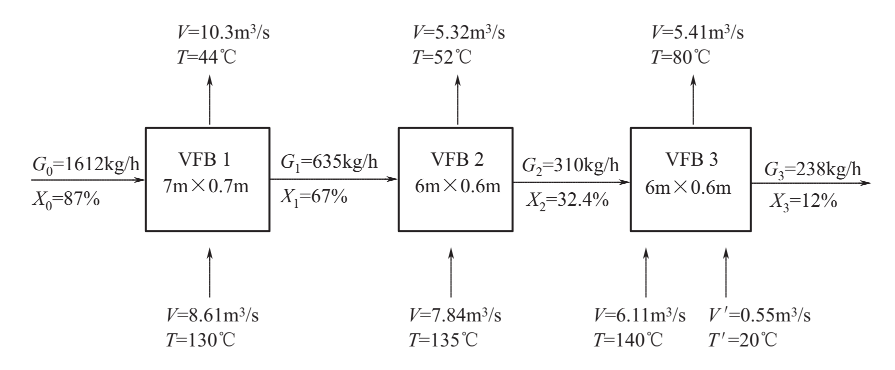


图 6-34　三级串联 VFB 干燥魔芋操作参数

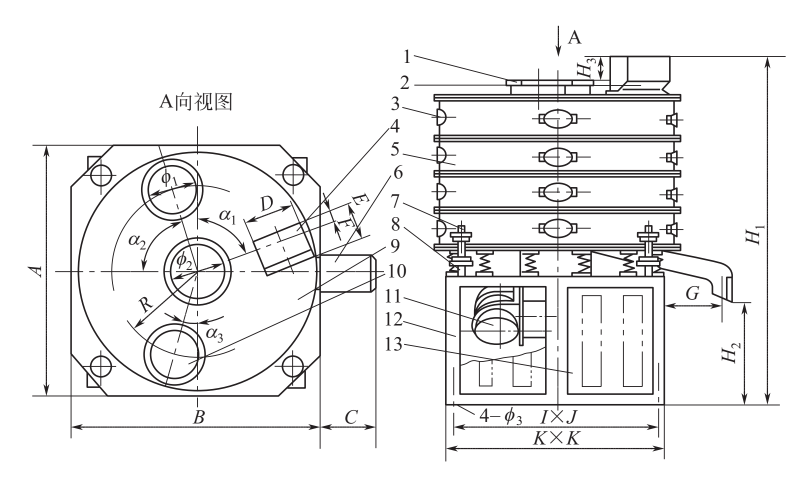


图 6-35　圆形振动流化床结构

1—进气孔；2—布料装置；3—清扫窥视孔；4—进料口；5—流槽；6—出料口；7—限幅装置；8—弹簧；9—主机；10—排气孔；11—激振电机；12—机架；13—罩板

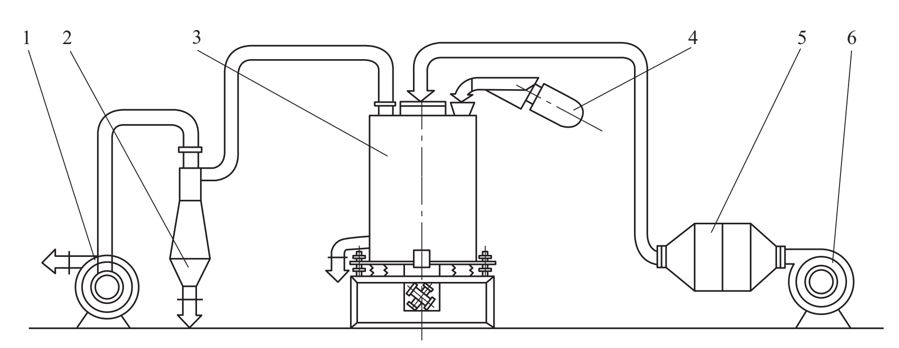


图 6-36　立式圆形振动流化床干燥工艺流程

1—引风机；2—除尘器；3—干燥机；4—给料机；5—换热器；6—鼓风机

表 6-4　立式圆形振动流化床的型号及外形尺寸

型　号	A	B	C	D	E	F	G	H_1	H_2	H_3	$I\times J$	K	α_1	α_2	α_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	R
HZG800	800	800	218	200	200	20	240	1460	446	210	640×580	700	75°	90°		300	180	14	260
HZG1000	1100	1100	270	220	280	40	230	2100	742	220	950×1020	1100	15°	30°	15°	180	250	20	373
HZG1600	1600	1600	325	336	240	40	268	2201	900	293	1310×1200	1400	23°	75°	15°	360	400	20	550
HZG2000	ϕ2080		280	530	689	344	415	2472	689	190	1645×950	1740	90°		45°	514	500	30	695
HZG2500	ϕ2580		245	680	690	225	500	3300	750	350	1800×1040	1880	75°		45°	600	600	30	847

注：表中的符号参见图 6-35。

表 6-5 列出 HZG1000 型干燥机实际干燥产品举例。

表 6-5 HZG1000 型干燥机实际应用举例

物料名称	盐	味精	饲料	肥料	$CaCO_3$	药粉	药颗粒	添加剂
物料状态	结晶体	结晶体	颗粒状	颗粒状	粉状	粉状	颗粒状	粉状
粒度/mm	0.4～2.0	0.3～1.0	0.5～5	1～3	0.1	0.1～0.2	0.3～1.0	0.1～0.2
密度/(kg/m³)	1000	800	900	1200	450	510	700～900	1500
进风温度/℃	120	110	120	110	390	120	90～120	80
出风温度/℃	45	38	36	35	80	35	32～40	32
干燥前含水/%	5.5	2～3	17～35	20～30	35	33	20～27	12～18
干燥后含水/%	0.07	0.05～0.1	<10	<7	0.08	14	<5	<2
产量/(kg/h)	780	750	200～300	200～250	520	250	150～250	200～300

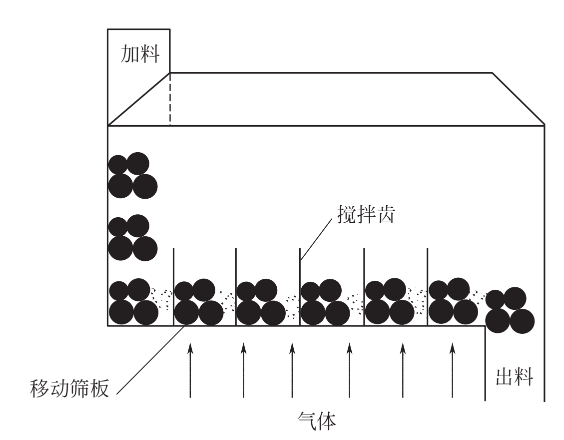


图 6-37 带搅拌的移动流化床干燥器

6.3.3.4 带搅拌的移动流化床干燥器[32～34]

此装置的特点

① 能够干燥颗粒尺寸相差甚大（0.5～80mm）的物料。

② 由于筛板以一定的速度移动，故不能流化的大颗粒被输送到出口。

③ 为了使物料干燥均匀，设置搅拌装置。

④ 在分级区域，可设置定向喷射筛板，将颗粒进行气流分级，将粗、细颗粒分开，效果显著。

⑤ 物料的停留时间，决定筛板的移动速度，易于控制。

此装置的结构示意图，如图 6-37 所示。工业生产流程如图 6-38 所示。

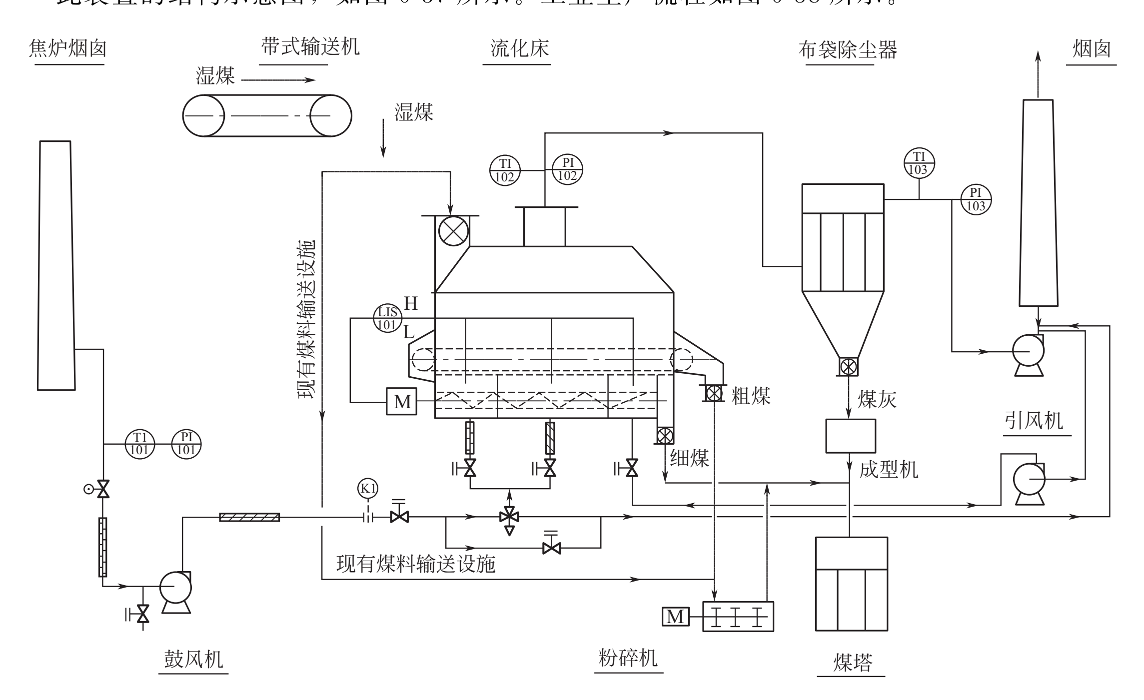


图 6-38 炼焦煤（300t/h）气流调湿分级工艺流程

6.3.4 旋转快速干燥机[14]

6.3.4.1 操作原理、工艺流程和特点

(1) 操作原理

旋转快速干燥机的工作原理如图 6-39 所示。湿物料经由螺旋输送器加入干燥室内，落到下部，被搅拌齿拦截并将其粉碎，热风以切线方向进入热风分布器，形成高速向上旋转运动的气流进入干燥室，与湿物料充分接触。在搅拌齿的粉碎和旋转热风气流的联合作用下，使颗粒团不断被粉碎，表面不断更新，使热风与湿物料接触面积不断增大，并提高了传热传质系数，强化了传热传质过程。干燥的小颗粒随旋转气流一起离开干燥室，而其中夹带的部分尚未达到干燥要求的湿颗粒团经分级器分离后又重新落入干燥室底部，被进一步粉碎和干燥，直到达到要求的粒度和湿度离开干燥室为止。

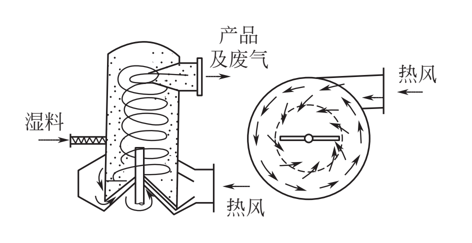


图 6-39 操作原理

旋转快速干燥机（spin flash dryer）又称旋转闪蒸干燥机，是将高黏性膏状、糊状、滤饼状等物料直接干燥成粉体产品的一种新型对流式干燥设备。它弥补了耙式干燥效率低、产量小的不足，改变了喷雾干燥需要先稀释的复杂过程。与其它干燥设备相比，旋转快速干燥机具有设备紧凑、产品产量大且质量好、传热传质效果好、干燥时间短、能耗低等特点。

(2) 工艺流程

图 6-40 为一典型的旋转快速干燥装置工艺流程图。料罐中的湿物料在搅拌齿的压送下，进入料罐底部的螺旋输送器中，被定量输送到干燥室中。环境空气经鼓风机进入空气加热器，加热到干燥要求的温度，进入热风分布器中；热风以很高的旋转速度向上进入干燥室，在搅拌齿的作用下，使湿物料与热风充分混合、流化、干燥。尚未达到干燥要求的湿颗粒团，被分级器分离下来落入干燥室底部，被搅拌齿进一步破碎，继续干燥。干燥好的细粉被气流输送到旋风分离器中收集下来作为产品，废气再经布袋过滤器将微细粉尘捕集下来后，由引风机排空。

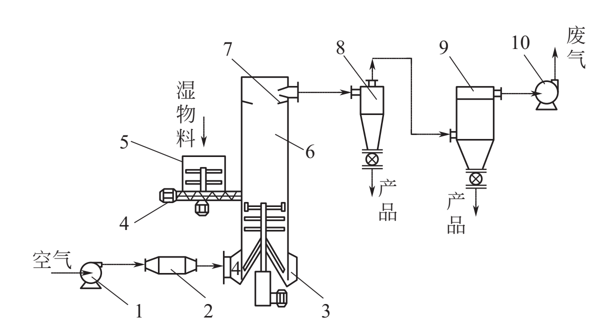


图 6-40 旋转快速干燥工艺流程

1—鼓风机；2—空气加热器；3—热风分布器；4—螺旋加料器；5—料罐；6—干燥器；7—分级器；8—旋风分离器；9—布袋过滤器；10—引风机

旋转快速干燥装置系统采用双风机流程，气固分离系统也可用湿式除尘器代替布袋过滤器，还可以采用只有布袋过滤器的流程。

(3) 特点

① 干燥室底部为倒锥体结构，建立起热风的速度梯度（由下向上速度逐渐变小，最后变为定值)，从而保证了下部的大颗粒和上部的小颗粒都处于流化状态。倒锥体结构还缩小了搅拌轴悬臂部分的长度，增加了运行可靠性，可有效防止轴承在高温区工作的恶劣状况，从而延长了轴承的使用寿命。

② 搅拌齿上设置刮板。物料被搅拌齿粉碎的同时又被甩向壁面，容易黏结在壁面上，设置的刮板可将在壁面上的物料未黏结牢固前把它剥落刮下，避免出现“结疤”现象及导致不正常操作。

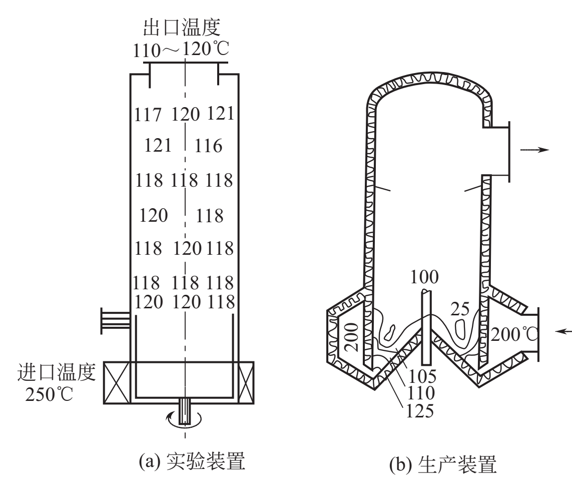


图 6-41　旋转快速干燥机内温度分布

③ 干燥室上部设置分级器，其作用是将颗粒较大、还没有干燥好的物料分离挡下，继续进行干燥，从而保证满足产品粒度分布窄、湿含量均匀一致的要求。

④ 干燥室锥底部分的高温区设置冷空气夹层，局部保护，降低该处器壁温度，防止此处壁上物料过热，以保证热敏性物料的干燥质量。

⑤ 干燥室底部设置的搅拌齿及热风分布器的切线入口结构，保证了流态化过程的正常进行，强化了传热传质的干燥过程。

⑥ 干燥室内温度分布比较均匀，如图 6-41 所示。

6.3.4.2　主要操作参数

（1）操作温度

选择适宜的操作温度，对于降低操作费用、提高产品质量和过程的经济性是非常重要的。一般来说，操作温度的选择往往依赖于物料的性质和实际操作经验。在条件允许时，应尽可能提高干燥室入口热风温度（如陶瓷或某些无机化学品可达 1000℃）及降低干燥室出口废气温度，对于节能是有利的。表 6-6 为常见物料的干燥室入口热风温度范围。干燥室出口废气温度可根据物料性质来确定，一般为 80～120℃。

表 6-6　常见物料的干燥室入口热风温度范围

物料名称	热风入口温度/℃			物料名称	热风入口温度/℃		
	<150	150～300	>300		<150	150～300	>300
无机化学产品		V	V	有机染料	V	V	
有机化学产品	V	V		染料中间体	V	V	
陶瓷产品			V	蔬菜产品		V	
医药产品	V	V		稳定剂	V		
无机染料		V	V				

（2）操作气速

热风在干燥室内的操作速度与物料性质有关，由实验来确定。轴向表观气速一般为 3～5m/s。热风分布器内环隙风速为 30～60m/s。

有人作出环隙速度和环隙压降的关系[15]，如表 6-7 所示。

表 6-7　环隙速度和环隙压降的关系

空气流量/(m^3/h)	操作速度/(m/s)	环隙速度/(m/s)	环隙压降/mmH_2O	空气流量/(m^3/h)	操作速度/(m/s)	环隙速度/(m/s)	环隙压降/mmH_2O
230	2.0	17	200	340	3.0	25	300
285	2.5	21	240	395	3.5	29	380

（3）其它操作参数

干燥室底部搅拌齿的转速范围为 50～500r/min，物料在干燥室的停留时间为 5～600s。对于其它一些操作参数的确定，目前只能根据实验和经验来选择。表 6-8 为 ANHYDRO 公司旋

转快速干燥机的主要规格及其性能。

表 6-8 ANHYDRO 公司旋转快速干燥机主要规格及其性能

干燥器直径/mm	空气流量/(m^3/h)	最大蒸发量/(kg/h)	干品最大产量/(kg/h)	干燥器直径/mm	空气流量/(m^3/h)	最大蒸发量/(kg/h)	干品最大产量/(kg/h)
400	1100～1900	220	600	1250	11000～18500	2200	5300
500	1700～3000	350	1000	1400	14000～23000	2800	6300
630	2800～4700	500	1600	1600	18000～30000	3500	8000
800	4500～7500	750	2200	1800		4400	
900	5700～9500	1000	2800	2000		5500	
1000	7000～12000	1300	3500	2240		6500	
1120	9000～15000	1700	4500	2500		7800	

6.3.4.3 旋转快速干燥技术的应用

作为 20 世纪 80 年代一项新技术——旋转快速干燥技术，在轻工、石油、化纤、食品、矿山、涂料、农药、医药、染料及其中间体等行业，将膏状、糊状及滤饼状等物料，不加水而用此型干燥机，在直接干燥方面已经得到了广泛的应用，目前世界上已有近 20 个国家应用了这项技术，其使用情况如表 6-9～表 6-12 所示。

表 6-9 旋转快速干燥机的国外应用情况

公　司	产　品　名　称	蒸发能力/(kg/h)	公　司	产　品　名　称	蒸发能力/(kg/h)
德国赫司特公司	染料、颜料	40～700	瑞士山道士公司	颜料	25～100
德国拜耳公司	染料、颜料		法国太阳公司	偶氮染料	150～504
德国巴斯夫公司	染料、颜料	40～200	美国莫贝化学公司	颜料	150
德国钾化学公司	碳酸盐	4400	印度钡化学有限公司	钡盐	
意大利阿克钠公司	2，3-酸等染料中间体	95～200	印尼波瑞克化学公司	染料	80～400
西班牙山道士公司	颜料、有机染料	100～250			

表 6-10 国内引进旋转快速干燥机的使用情况

干燥室内径/mm	产品名称	生产能力/(t/a)	使用厂家	使用时间	干燥室内径/mm	产品名称	生产能力/(t/a)	使用厂家	使用时间
800	H 酸	2600	吉化染料厂	1987 年	900	活性艳蓝 KN-R	1000	上海染化八厂	1992 年
500	活性艳红 X-3B	300	丹东染化厂	1990 年	900	铜酞菁	2000	北京染料厂	1992 年
1400	酸性媒介黑 T	1100	丹东染化厂	1990 年					

表 6-11 国产旋转快速干燥机的使用情况

干燥室内径/mm	产品名称	生产能力/(t/a)	使用厂家	干燥室内径/mm	产品名称	生产能力/(t/a)	使用厂家
800	1-氨基蒽醌	500	吉林松江化工厂	1200	活性白土	10000	黑龙江省鸡东黏土公司
800	2,3-酸	3000	吉化染料厂	1200	DSD 染料中间体	2000	东光兴华化工厂
850	氯苯氧乙酸钠	1500	安阳助剂厂	1250	超细碳酸钙	1000	上海粉体研究中心
1000	氢氧化铝	900	南化公司催化剂厂	1250	氧化铁红	3000	山东淄博钴厂
1000	三盐基硫酸铅	3000	温州塑料助剂厂	1250	核霉素		天津河北制药厂
1100	铬黄	1500	哈尔滨油漆厂	1400	酞菁蓝	600	沈阳沈雅颜料有限公司
1200	轻质碳酸镁	1500	江苏滨海县盐化厂	1400	酞菁绿	600	合雅精细化工有限公司

表 6-12　可用旋转快速干燥装置进行干燥的物料

类　别	物　料　名　称
有机物	乙酰胍胺、月桂酸钡、月桂酸镉、苯并胍胺、苯甲酸、硬脂酸钙、醋酸纤维素、醋酸铅、二苯胍、木质素、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、草酸钠、炭黑、拒水粉、玫瑰精、溴氨酸、DSD 酸、J 酸
无机物	氢氧化铝、磷酸铅、磷酸铝、磷酸锌、硅酸铝、硅胶、碳酸钡、碳酸钙、碳酸锰、碳酸镍、碳酸钾、碳酸锶、炭粉、硫酸铜、硫酸铅、硫酸锰、硫酸钡、硫代硫酸钠、三盐基硫酸铅、石灰、三氧化锑、五氧化锑、二氧化铬、二氧化锰、氧化锰、氧化铁、二硫化铁、多矾酸铵、铅酸铋、硼砂、硼酸、白垩、冰晶石、合成冰晶石、白云石、黄钾铁矾、硝酸钾、卤化银、锑酸钠、氟硅酸钠、沸石、钛白粉
颜　料 及染料	蒽醌、氨基蒽醌、H 酸、T 酸、单偶氮染料、二偶氮染料、三偶氮染料、荧光黄 S、靛颜料、氧化铁黑、铬橙、直接黑、铬酸锌、铬酸铅、锌钡白、硝基染料、亚硝基染料、氧化铁红、铬酸锶、二氧化钛、群青、氧化铁黄、硫化锌、活性艳红 X-3B、酸性媒介黑 T、活性艳蓝 KN-R、酞菁蓝、酞菁绿、铜酞菁、柠檬黄、立索尔大红、阳离子艳蓝 RL
医药	氨基比林、4-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酯、铅酸铋、氯霉素中间体
农药	阿特拉津、波尔多液、灭菌丹、除草剂、杀虫丹、三苯醋酸锡
陶瓷	氧化铝、黏土、高岭土、二氧化硅、硅酸锆
食品	血粉、糠、酒糟、乳糖、大豆蛋白、淀粉、小麦淀粉、麦麸、葡萄糖、玉米油渣、小豆沙泥
废料	生物泥浆、铁锰渣、含锰残渣、糠醛渣

6.3.5　喷雾干燥

6.3.5.1　喷雾干燥的操作原理及流程

（1）操作原理

喷雾干燥是在干燥塔内，采用雾化器，将原料液分散为极细的雾滴，与热气体（通常用空气，有时用氮气或过热蒸汽）接触而获得固体产品的一种干燥方法。溶液的喷雾干燥是在瞬间完成的。为此，必须最大限度地增加其分散度，以加速传热和传质过程。如体积为 $1cm^3$ 的溶液，若为一球形液滴，其表面积为 $4.84cm^2$。若将其分散为直径 $10\mu m$ 的球形雾滴，其表面积为 $6\times10^3cm^2$。分散前后相比，表面积增加 1290 倍，从而大大地增加蒸发表面，导致干燥时间甚短。这就是喷雾干燥的原理。

原料液可以是溶液、乳浊液或悬浮液，也可以是熔融液或膏糊液。干燥产品可根据需要制成粉状、颗粒状或团粒状。

（2）喷雾干燥流程

① 喷雾干燥的典型流程。喷雾干燥的典型流程如图 6-42 所示。喷雾干燥的流程可概括地划分为下述几部分：空气加热系统，料液供给系统，干燥系统，气固分离系统及控制系统（控制系统图中未画出）。

② 闭路循环喷雾干燥系统。此流程如图 6-43 所示。闭路循环系统有如下基本特点：用惰性气体（通常用 N_2气）作为干燥介质循环使用；系统中设置洗涤-冷凝器，其作用是洗涤掉气体中的粉尘，冷凝回收有机溶剂；全系统在正压下操作。

闭路循环系统，适用于下列情况：回收固体中的有机溶剂；有机溶剂与空气接触可能产生燃烧或爆炸危险；干燥的固体粉尘与空气接触可能产生氧化或生成爆炸混合物；干燥的产品有毒性。

③ 自惰化喷雾干燥系统。此系统如图 6-44 所示。它有一个直接燃烧的加热器。加热器的作用是加热再循环的空气，升温到干燥器入口温度，由于燃烧，则构成低氧含量的干燥气体，这就是所谓的“自惰化”。洗涤-冷凝器作用同前。此系统是为处理物料粉尘具有爆炸或燃烧危险而设计的。排出的气体量为总气体量的 10%～15%。如果排出的气体有臭味，可以将此部

分气体通入燃烧加热器进行燃烧，回收这部分热量。

④ 两级干燥流程。在奶粉、化工等生产中，常采用两级干燥法。第一级为喷雾干燥，其排出废气的温度较低，而塔底产品湿含量较高，再进入第二级干燥-流化床或振动流化床干燥器继续干燥，如图 6-45 所示。在流化床中，既可干燥又可冷却，然后包装。两级干燥的产品质量好，又可降低能耗，其能耗比较见表 6-13。

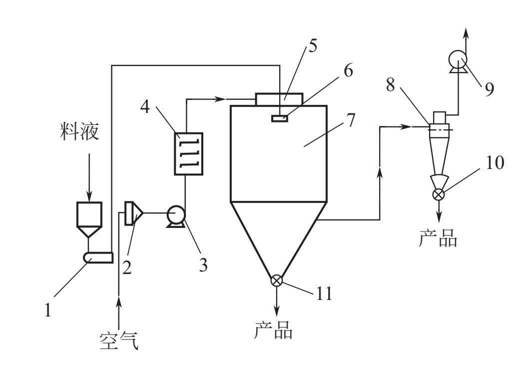


图 6-42　喷雾干燥的典型流程

1—计量泵；2—空气过滤器；3—鼓风机；4—空气加热器；5—热风分布器；6—雾化器；7—干燥塔；8—旋风分离器；9—引风机；10、11—卸料星形阀

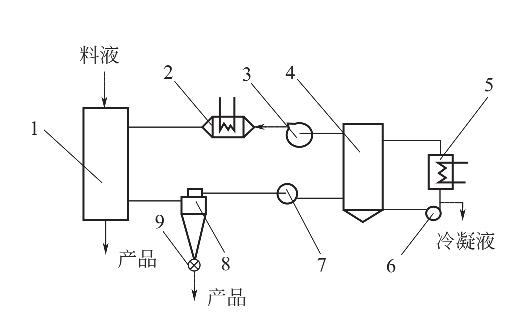


图 6-43　闭路循环喷雾干燥流程

1—干燥塔；2—空气加热器；3、7—风机；4—冷凝-洗涤器；5—冷却器；6—循环泵；8—旋风分离器；9—卸料星形阀

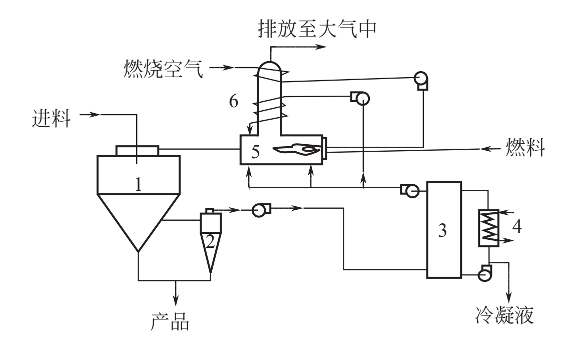


图 6-44　自惰化喷雾干燥系统

1—干燥塔；2—旋风分离器；3—洗涤-冷凝器；4—冷却器；5—直接燃烧加热器；6—废热回收换热器

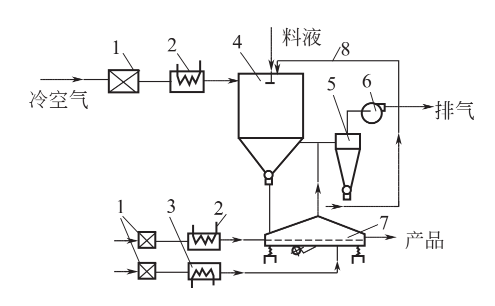


图 6-45　两级干燥流程

1—空气过滤器；2—加热器；3—冷却器；4—干燥器；5—旋风分离器；6—排风机；7—振动流化床干燥器；8—细粉返回管线

表 6-13　单级和多级干燥能耗比较

级数	热量消耗/(kJ/kg)	节省能量/(kJ/kg)	省能百分数/%
单级	5023.2	0	0
二级	4102.3	920.9	18.3
三级	3558.1	1465.1	29.2

综上所述，喷雾干燥的优点是：雾滴群的表面积很大，物料的干燥时间很短；特别适用于热敏性物料，如食品、药品、生物制品等的干燥；极易改变操作条件，以调节或控制产品的质量指标，如粒度分布，产品湿含量等；简化工艺流程。其缺点是：当空气温度低于 150℃时，容积传热系数较低 [$23\sim116\mathrm{W/(m^3\cdot K)}$]，设备容积庞大；对气固分离要求较高，一般需两级除尘。

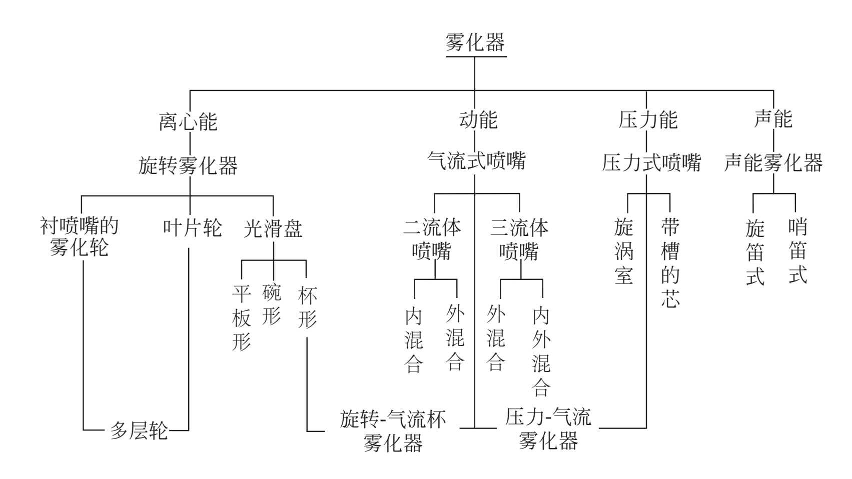
6.3.5.2 雾化器的结构和计算

(1) 雾化器

把料液分散为雾滴的关键部件是雾化器。目前常用的雾化器有三种型式：① 气流式喷嘴，采用压缩空气或水蒸气以很高的速度（约 300m/s 或更高）从喷嘴喷出，靠气液两相间的速度差所产生的摩擦力，使料液分裂为雾滴；②压力式喷嘴，用高压泵使料液获得高压，高压液体通过喷嘴时，将压力能转换为动能而高速喷出便分散为雾滴；③旋转式雾化器，料液在高速（圆周速度 90～160m/s）回转圆盘中受离心力作用，从盘边缘甩出时而雾化。

(2) 雾化器的分类

在喷雾干燥系统中，常用的雾化器可作如下分类：



(3) 气流式喷嘴

① 气流式喷嘴的操作原理。现以二流体喷嘴为例，如图 6-46 所示，说明其操作原理。中心管走料液，压缩空气走环隙。当气、液两相在出口端面接触时，由于从环隙喷出的气体速度很大（200～300m/s），液体速度很小（2m/s 以下），在两流体之间，产生很大的摩擦力，此力将料液雾化。喷雾所用的压缩空气的压力一般为 0.3～0.7MPa。

气流式喷嘴的优点为结构简单，磨损小；操作压力低；所得雾滴较细；操作弹性大，粒度大小易调节；适用范围广，可以雾化高黏度料液。其主要缺点是（与压力式和旋转式雾化器相比）雾化用的动力消耗较大（约为 5～8 倍）。

② 气流式喷嘴的结构

a. 二流体喷嘴。两流体喷嘴系指有一个液体通道和一个气体通道的喷嘴，如图 6-46 所示。

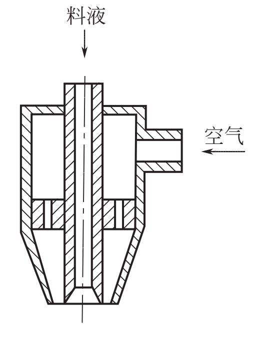


图 6-46 二流体喷嘴

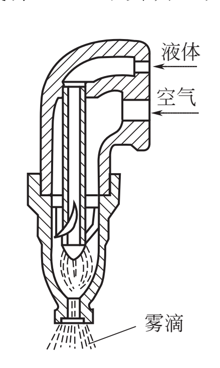


图 6-47 内混合喷嘴

两流体内混合喷嘴，如图 6-47 所示。内混合是指气、液两相在喷嘴内部的混合室接触与混合（即雾化），然后从喷出口喷出。气体经导向叶片后变成旋转运动，旋转运动有利于雾化。图 6-48 为另一种结构的内混合喷嘴。图 6-49～图 6-53 示出常用的外混合结构型式供参考。

b. 三流体喷嘴。三流体喷嘴系指具有三个流体通道（一个液体通道，两个气体通道）的喷嘴，如图 6-54 所示。雾化效果要比两流体的好。三流体喷嘴适用于高黏度物料的雾化。

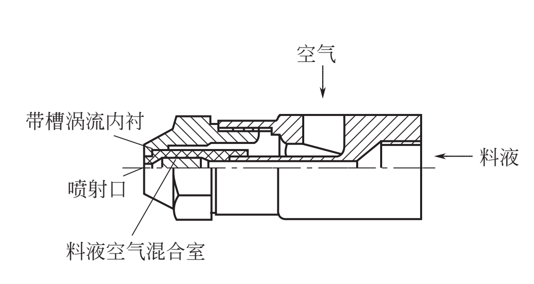


图 6-48　内混合喷嘴的另一种结构型式

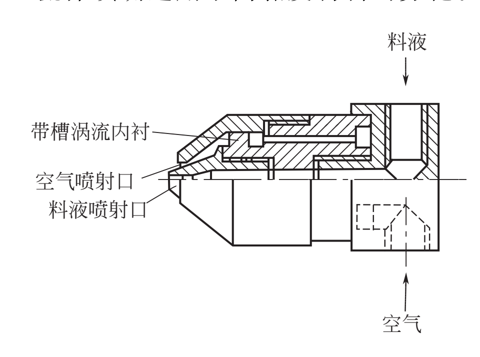


图 6-49　两流体喷嘴

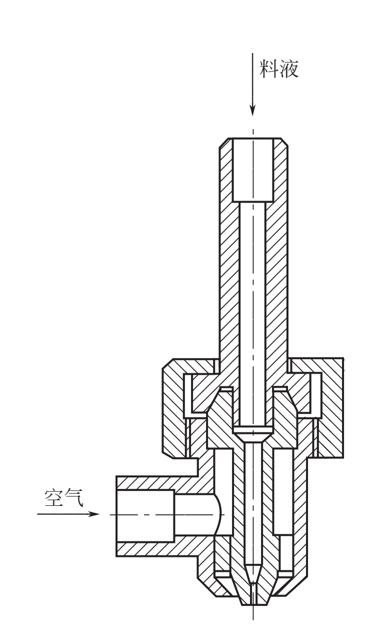


图 6-50　链霉素用二流体喷嘴

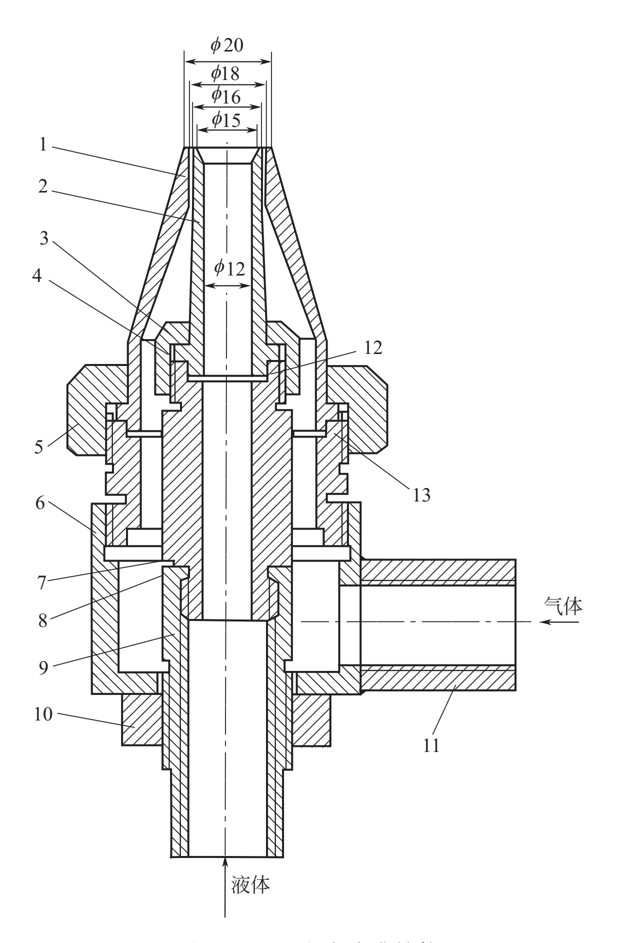


图 6-51　二流式喷嘴结构

1—气体喷嘴；2—液体喷嘴；3、5、10—螺母；4、8—垫圈；6—喷嘴底座；7—喷嘴体；9—液体管；11—气体管；12、13—凸台

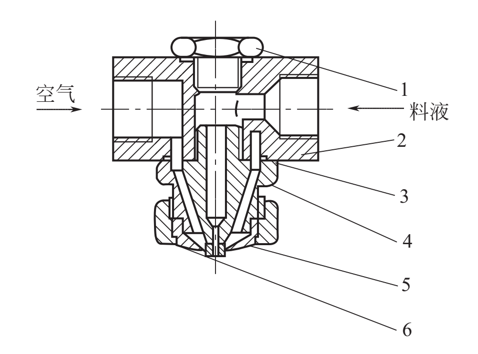


图 6-52　实验室用气流式喷嘴

1—锁紧帽；2—空气喷嘴；3—喷嘴；4—垫片；5—喷嘴本体；6—堵丝

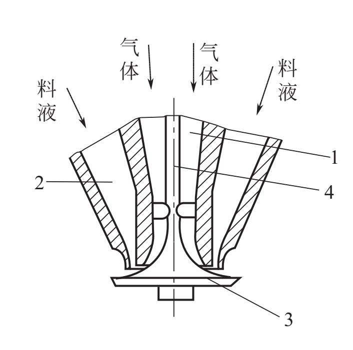


图 6-53　冲击型喷嘴

1—气体通道；2—液体通道；3—冲击板；4—固定柱

图 6-54 为外混合喷嘴，料液和空气在喷嘴内互不干扰，只是在出口处相遇。这种喷嘴易设计与操作。

图 6-55 为内混合喷嘴。一般二次气体是旋转的。设计时应注意，第二混合室的压力要低于第一混合室。

图 6-56 为内混、外混结合式。此型为国内应用较多的一种。图 6-57 为一个实际应用的结构。在设计三流体喷嘴时，注意气体通道的设计，要节省压缩空气。

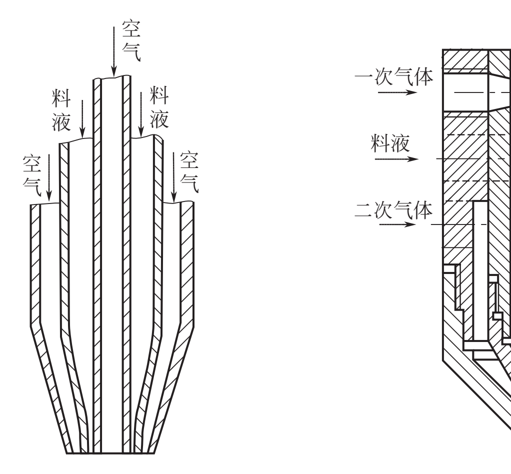


图 6-54　三流体外混合喷嘴

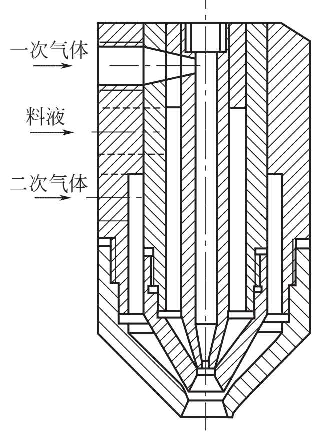


图 6-55　三流体内混合喷嘴

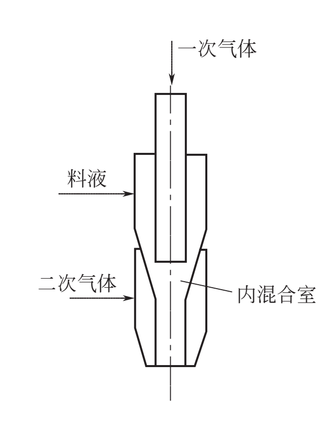


图 6-56　内混、外混结合式

c. 四流体喷嘴。此型系指具有四个流体通道的喷嘴，如图 6-58 所示。图中 1 为干燥用热风通道，2 和 4 为压缩空气通道，3 为料液通道。它特别适用于高黏度物料的雾化。图 6-59 是一个可以使用的结构图。

③ 喷嘴尺寸的基本计算。气流式喷嘴尺寸的计算，目前尚缺可靠的方法。一般都是凭经验进行设计，再通过试验进行校正。

a. 利用关联式计算嘴尺寸。利用式(6-10) 及由此式作成的列线图（图 6-60）确定二流体外混合喷嘴的气体和液体喷嘴尺寸。

$$D_{MM}=2600\left[\left(\frac{M_L}{M_a}\right)\left(\frac{\mu_a}{G_a d_1}\right)\right]^{0.4} \tag{6-10}$$

式中　D_{MM}——质量中间直径（以质量为基准的累积分布曲线上，相应于 50%时的雾滴直

径），μm；

M_L、M_a——液体、气体质量流量，kg/h；

d_1——液体喷嘴外径，cm；

G_a——气体质量流率，g/(cm² · s)。

式(6-10) 的试验条件参看文献 [16]。

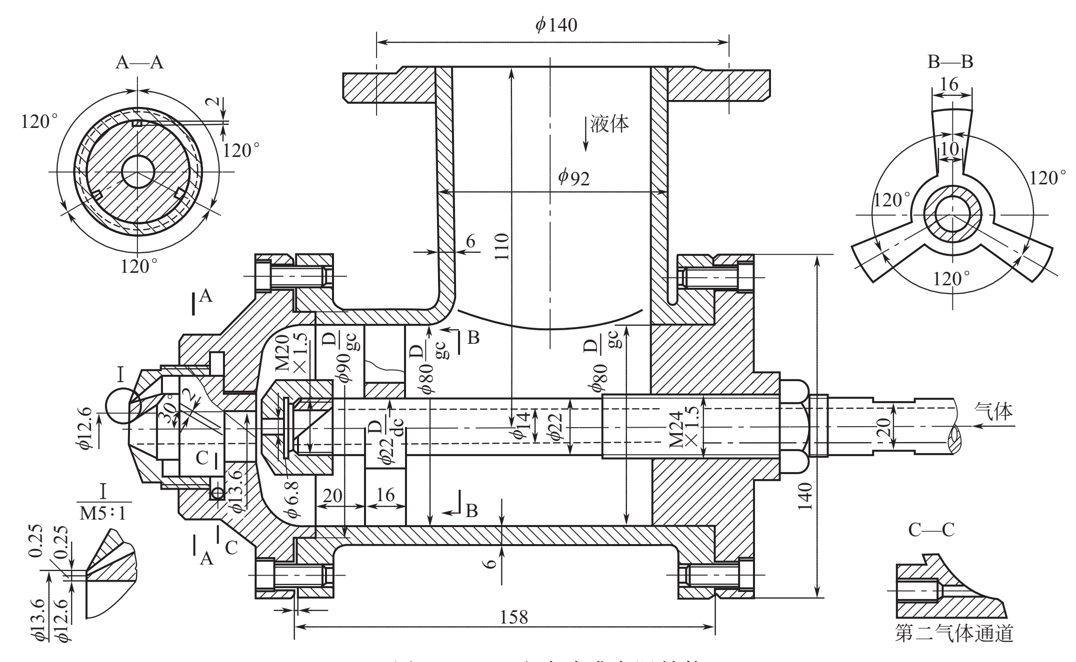


图 6-57　三流式喷嘴实际结构

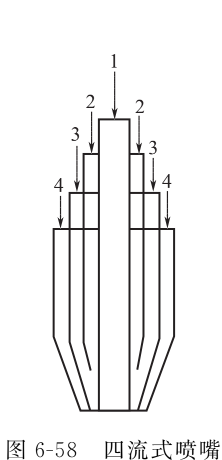


图 6-58　四流式喷嘴

1—干燥用热风通道；2、4—空气通道；3—料液通道

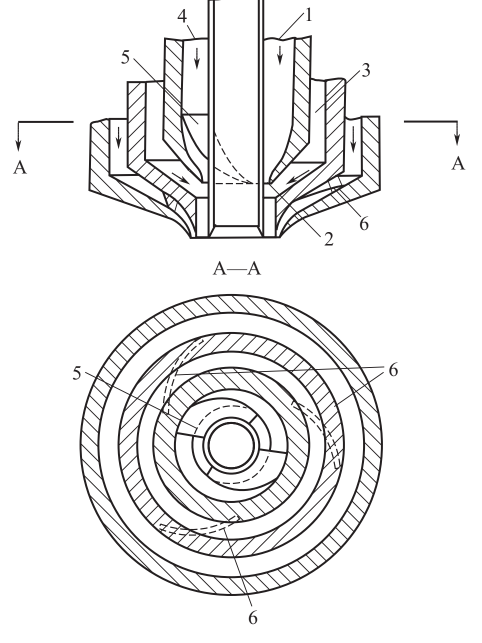


图 6-59　四流式喷嘴结构

1—干燥用空气；2—压缩空气；3—液体；4—压缩空气；5、6—导向叶片

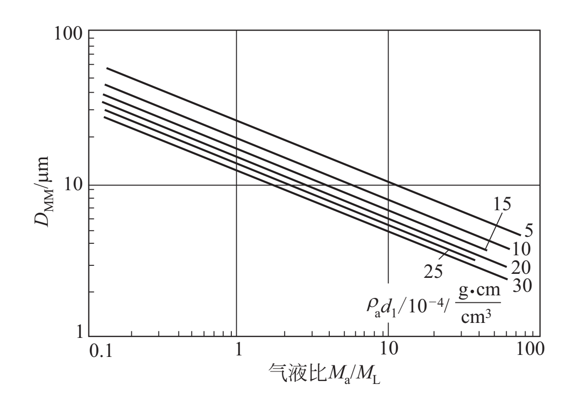


图 6-60　式(6-10) 的列线图

首先介绍计算的步骤和方法，然后举例说明。

计算的已知条件：喷雾溶液的进料速率 M_L，kg/h；要求达到的液滴平均直径 D_{MM}，μm；溶液的密度ρ_L，g/cm³；溶液的黏度 μ_L，P；喷雾用压缩空气的压强 p_1，MPa；压缩空气在喷嘴出口处的温度 t,℃。

试确定液体喷嘴内径 d 及外径 d_1，气体通道的外径 D 以及压缩空气用量 V_a。

计算的步骤：

根据要求的液滴平均直径 D_{MM}，由图 6-59 查得 6 组气液比 M_a/M_L及$\rho_a d_1$值，填入表 6-14 中。

表 6-14　喷嘴计算数据表

估算条件	气液比 M_a/M_L	$\rho_a d_1$/ $(10^{-4}g/cm^2)$	液体喷嘴外径 d_1/cm	液体喷嘴内径 d/cm	液膜的雷诺数 Re	液膜厚度 b/cm
1						
2						
3						
4						
5						
6						

算出喷嘴出口处的气体密度ρ_a 为

$$\rho_a = \frac{29}{22.4 \times 10^3} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p_2}{p_0} \tag{6-11}$$

式中　ρ_a——喷嘴出口处的气体密度，g/cm³；

p_0——标准状况下的压强，$p_0 \approx 0.1$MPa（绝压）；

p_2——喷嘴排气面上的压强，MPa。

在选定喷雾用压缩空气压强 p_1后，p_2可按气速为声速时的临界压力比关系求得，即

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{2}{K+1}\right)^{\frac{K}{K-1}} \tag{6-12}$$

式中，K 为气体的定压比热容和定容比热容之比，称为绝热指数。对空气，$K=1.4$；对过热水蒸气，$K=1.3$。

对空气

$$\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{2}{1.4+1}\right)^{\frac{1.4}{1.4-1}}=0.53$$

$$p_2=0.53p_1$$

对过热水蒸气

$$\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{2}{1.3+1}\right)^{\frac{1.3}{1.3-1}}=0.547$$

$$p_2=0.547p_1$$

将表中的 6 个$\rho_a d_1$ 值，用求得的ρ_a 除，即得液体喷嘴外径 d_1值。

从 d_1中减去 2 倍的液体喷嘴出口壁厚（一般取壁厚为 0.5mm），即得液体喷嘴内径 d。

计算液膜的雷诺数 Re，即

$$Re=\frac{du\rho_L}{\mu_L}=\frac{d\cdot\frac{V_L}{(\pi/4)d^2}\cdot\rho_L}{\mu_L}=\frac{4}{\mu_L}\cdot\frac{V_S}{\pi d}\cdot\rho_L \tag{6-13}$$

令 $Q_L=\frac{V_S}{\pi d}$，则 $Re=\frac{4Q_L\rho_L}{\mu_L}$

式中　Q_L——单位喷嘴周边长度的液体流量，$cm^3/(cm\cdot s)$；

V_L——液体的体积流量，cm^3/s；

ρ_L——液体密度，g/cm^3；

μ_L——液体黏度，P。

计算液膜厚度 b。液膜在喷嘴出口处的平均厚度 b 用下式计算。

$$b=\left(\frac{3Q_L\mu_L}{\rho_L g}\right)^{\frac{1}{3}};\quad cm \tag{6-14}$$

式中　g——重力加速度，$981cm/s^2$。

其它符号同前。

将表 6-45 的计算数据进行分析选择。

(a) 液膜厚度小于 0.03cm 时，喷雾不稳定，不选取；一般液膜厚度保持在 0.03～0.06cm 为宜。

(b) 凡是 $Re>1000$ 时，喷雾也不稳定，不选取。

(c) 考虑物料是否易堵塞，易堵塞者喷嘴内径偏大选取。

在分析所取得的数据基础上，选定其中一组数据作为喷嘴设计依据。

计算气体通道外径 D。气体通道内径等于液体喷嘴外径 d_1，用流量方程式便可求出气体通道外径 D，即

$$V_a=\frac{\pi}{4}(D^2-d_1^2)u$$

由此式得

$$D=\sqrt{\frac{4V_S}{\pi u}+d_1^2};\quad m \tag{6-15}$$

式中　D——气体通道外径，m；

V_S——在喷嘴出口处的气体流量，m^3/s；

u——在喷嘴出口处的气体速度，m/s，按经验选取，在200～300m/s。

上述计算方法，对于小型喷嘴是适用的。但当喷雾量很大时，由于最大的$\rho_a d_1=30\times10^{-4}g/cm^2$，按此算出的喷嘴最大直径就显得太小。如中国某染料厂使用的液体喷嘴内径为22mm，液气比（M_L/M_a）=0.3～0.4，雾化效果很好。但是，若按上述方法计算，就得不到如此大的喷嘴。

下面举例说明上述计算方法。

【例 6-2】 已知喷雾溶液的进料量$M_L=9kg/h$，溶液的密度$\rho_L=1g/cm^3$，溶液的黏度$\mu_L=1cP$。选用压缩空气压力$p_1=0.4MPa$（表压），空气温度$t=27℃$。空气在出口处的速度$u=340m/s$。液体喷嘴壁厚取0.5mm。要求获得20μm的液滴，试确定喷嘴尺寸。

解 （a）利用图6-60，由$D_{MM}=20\mu m$，查得一组M_a/M_L及$\rho_a d_1$数据，填入例6-2附表1中。

（b）算出喷嘴出口处的气体密度ρ_a

已知$p_0\approx0.1MPa$（绝压），$t=27℃$，对空气，由式(6-12)得$p_2=0.53p_1=0.53\times0.5=0.265MPa$。

故由式(6-11)得

$$\rho_a=\frac{29}{22.4\times10^3}\times\frac{273}{273+t}\times\frac{p_2}{p_0}$$

$$=\frac{29}{22.4\times10^3}\times\frac{273}{273+27}\times\frac{0.265}{0.1}g/cm^3$$

$$=0.00312g/cm^3$$

例 6-2 附表 1 计算结果汇总表

估算条件	气液比 M_a/M_L	$\rho_a d_1$/($10^{-4}g/cm^2$)	液体喷嘴外径 d_1/cm	液体喷嘴内径 d/cm	液膜的雷诺数 Re	液膜厚度 b/cm
1	0.32	30	0.961	0.861	370	0.0305
2	0.38	25	0.802	0.702	454	0.0325
3	0.48	20	0.642	0.542	589	0.0356
4	0.70	15	0.481	0.381	836	0.0400
5	1.00	10	0.321	0.321	992	0.0422
6	2.00	5	0.160	0.060	5320	0.0740

（c）将附表1中的6个$\rho_a d_1$值分别被$\rho_a=0.00312g/cm^3$除，即得喷嘴外径d_1值，如$\rho_a d_1=30\times10^{-4}g/cm^3$，则$d_1=\rho_a d_1=30\times10^{-4}/0.00312=0.961cm$，其它依此类推。结果填入附表1中。

（d）从d_1中减去2倍液体喷嘴出口壁厚，即得液体喷嘴内径d。今取壁厚为0.5mm，则$d=0.961-2\times0.05=0.861cm$。计算结果填入附表1中。

（e）计算液膜雷诺数Re。为计算Re，要先算出Q_L值。

$$Q_L=\frac{M_L\times1000/\rho_L\times3600}{\pi d}=\frac{9\times1000/1\times3600}{\pi d}=0.796\frac{1}{d}$$

将6个d值代入上式中，得到相应的6个Q_L值，计算结果如下：

d/cm	0.861	0.702	0.542	0.381	0.321	0.060
$Q_L\Big/\frac{cm^3}{cm\cdot s}$	0.925	1.135	1.47	2.09	2.48	13.3

利用 Q_L 值，算出相应的 $Re=\frac{4\rho_L}{\mu_L}Q_L=\frac{4\times1}{0.01}Q_L=400Q_L$，将 6 个 Q_L 值代入 Re 式中，得到相应的 6 个 Re，如 $Re=400\times0.925=370$。将计算结果分别填入附表 1 中。

(f) 计算液膜厚度 b

由式(6-14)

$$b=\left(\frac{3Q_L\mu_L}{\rho_L g}\right)^{1/3}=\left(\frac{3\mu_L}{\rho_L g}\right)^{1/3}Q_L^{1/3}=\left(\frac{3\times0.01}{1\times9.81}\right)^{1/3}Q_L^{1/3}=0.0313Q_L^{1/3}$$

为方便起见，先算 $Q_L^{1/3}$ 各值如下：

Q_L	0.925	1.135	1.47	2.09	2.48	13.3
$Q_L^{1/3}$	0.975	1.045	1.14	1.28	1.35	2.37

将 $Q_L^{1/3}$ 值分别代入式(6-14) 中，即可算出相应的液膜厚度 b。如 $b=0.0313\times0.975=0.0305$cm 等，其它依此类推，计算结果填入表 6-14 中。

(g) 对表 6-14 中数据进行分析选择

对于 Re 大于或接近于 1000 的条件 6 和 5，喷雾不易稳定，不采用。条件 1 的液膜厚度 $b=0.0305$cm，接近于下限，也不适合。由于雾滴要求较细，选用气液比大的可靠一些。因此，选用条件 4 作为设计的依据。此时，$M_a/M_L=0.70$，液体喷嘴内径圆整，取 $d=0.4$cm，壁厚取 0.5mm，液体喷嘴外径 $d_1=0.4+0.05\times2=0.5$cm。

(h) 计算空气用量

已知 $M_a/M_L=0.7$，$M_L=9$kg/h，$\rho_a=3.12\text{kg/m}^3$（喷嘴出口处），$M_a=0.7\times9=6.3$kg/h。以体积流量计，$Q_2=6.3/3.12=2.02\text{m}^3/\text{h}=0.0337\text{m}^3/\text{min}$（要将 $0.0337\text{m}^3/\text{min}$ 的体积，换算为常压下的体积，便可选压缩机型号）。

(i) 计算气体通道外径 D

已知 $V_a=0.0337/60=0.000561\text{m}^3/\text{s}$，$d_1=0.005$m，取气体在喷嘴环隙中的速度 $u=340$m/s，由 $V_a=\frac{\pi}{4}(D^2-d_1^2)u$ 求得

$$D=\sqrt{\frac{4V_a}{\pi u}+d_1^2}=\sqrt{\frac{4\times0.000561}{\pi\times340}+(0.005)^2}=0.00521\text{m}$$

将 D 圆整，取 $D=0.0054\text{m}=5.4$mm。本例的喷嘴尺寸示于图 6-61 中。

b. 实验法放大的计算。实验法放大，即用小喷嘴做喷雾实验，测得实验数据，用此数据，做出大产量喷嘴的设计。这种计算的前提为相同的喷嘴结构，相同状态的同一种物料。这是利用等润湿周边负荷的概念进行估算的，即

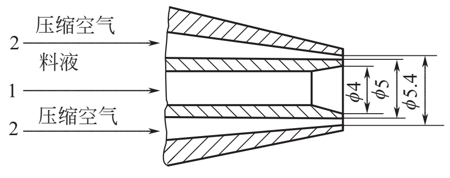


图 6-61 例 6-2 的喷嘴尺寸

$$M_p=\frac{G_T}{\pi d_T} \tag{6-16}$$

式中 M_p——实验时的润湿周边负荷，kg/(mm·s)，即单位时间、单位喷嘴周边长度上通过的喷雾量的实验值，如活性染料的喷雾干燥，实验测得 $M_p=0.00168$kg/(mm·s)；

G_T——实验时的喷雾量，kg/s；

d_T——实验时液体喷嘴内径，mm。

今有相同状态的同一种物料，产量为G，采用相同的喷嘴结构，计算喷嘴尺寸。这时大产量的液体喷嘴内径为

$$d=G/(\pi M_{p})\text{；}\quad \mathrm{mm}$$

④ 平均滴径的估算。内混合二流体喷嘴，平均滴径用下式计算。

$$D_{VS}=\frac{585\sqrt{\sigma}}{u_{R}\sqrt{\rho_{L}}}+597\left(\frac{\mu_{L}}{\sqrt{\rho_{L}\sigma}}\right)^{0.45}\times\left(1000\frac{Q_{L}}{Q_{a}}\right)^{1.5} \tag{6-17}$$

式中　D_{VS}——雾滴的体积-面积平均直径，μm；

u_{R}——气液之间的相对速度，m/s；

σ——溶液的表面张力，dyn/cm；

μ_{L}——溶液的黏度，P；

ρ_{L}——溶液的密度，g/cm^{3}；

Q_{L}，Q_{a}——分别为液体和气体的体积流量。

式(6-17)的实验条件见参考文献[16]。

外混合二流体喷嘴，平均滴径用式(6-10)计算。

外混合二流体冲击型喷嘴，平均滴径用下式计算。

$$D_{MM}=122\left(\frac{M_{L}}{M_{a}}\right)^{0.6}\left(\frac{\mu_{a}}{G_{a}d_{1}}\right)^{0.15} \tag{6-18}$$

式(6-18)的符号及单位与式(6-10)相同。

三流式外混合喷嘴，质量中间径按下式计算。

$$D_{MM}=\frac{16900}{(u_{R}^{2}\rho_{a})^{0.72}}\left(\frac{\sigma^{0.41}\mu_{L}^{0.32}}{\rho_{L}^{0.16}}\right)+1050\left(\frac{\mu_{L}}{\rho_{L}\sigma}\right)^{0.17}\left(\frac{1}{u_{a(av)}^{0.54}}\right)\left(\frac{M_{a}}{M_{L}}\right)^{m} \tag{6-19}$$

式中　D_{MM}——质量中间径，μm；

σ——表面张力，dyn/cm；

ρ_{a}，ρ_{L}——气体和液体的密度，kg/m^{3}；

μ_{L}——液体黏度，cP；

u_{R}——喷嘴出口处液滴相对于（塔内）空气流的速度，m/s；

$$u_{a(av)}=f_{W}(u_{R})_{1}+(1-f_{W})(u_{R})_{2}$$

f_{W}——雾化用总空气质量中一次雾化用的质量分数；

$(u_{R})_{1}$——第一次雾化用空气和液体的相对速度，m/s；

$(u_{R})_{2}$——第二次雾化用空气和液体的相对速度，m/s；

M_{a}，M_{L}——分别为气体和液体的质量流量，kg/min。

当$M_{a}/M_{L}<3$时，$m=-1$；当$M_{a}/M_{L}>3$时，$m=0.5$。

式(6-19)的实验条件参见参考文献[16]。

(4) 压力式喷嘴

① 操作原理　压力式喷嘴（也称机械式喷嘴）主要由液体切向入口、液体旋转室和喷嘴孔等组成，如图6-62所示。利用高压泵，使液体获得很高的压力（2～20MPa），从切线入口进入喷嘴的旋转室中，液体在旋转室获得旋转运动，按旋转动量矩守恒定律，旋转速度与旋涡半径成反比，即愈靠近轴心，旋转速度愈大，其静压力愈小，参见图6-62(a)旋转室压力分布图，结果在喷嘴中央形成一股压力等于大气压的空气旋流，而液体则形成绕空气心旋转的环形薄膜，参见图6-62，液体静压能在喷嘴处转变为向前运动的旋转的液膜动能，从喷嘴高速喷

出。液膜伸长变薄，最后分裂为小雾滴。这样形成的液雾为空心圆锥形，又称空心锥喷雾。

② 分类和结构　压力式喷嘴在结构上的共同特点是使液体获得旋转运动，即液体获得离心惯性后，由喷嘴孔高速喷出，故人们把压力式喷嘴统称为离心压力喷嘴。按照喷嘴结构型式的差别，离心压力喷嘴可粗略地分为旋转型和离心型两种。

旋转型压力喷嘴　这种结构有两个特点：一是有一个液体旋转室；二是有两个以上的液体进入旋转室的切线入口。图 6-63 为有四个切线入口的旋转型喷嘴。有旋转室的喷嘴，一般称为旋转型压力喷嘴。考虑溶液的磨损问题，喷嘴孔镶人造宝石，或者喷嘴采用碳化钨等耐磨材料制造。

工业用旋转型压力喷嘴，如图 6-64 所示。

离心型压力喷嘴　此型的结构特点是在喷嘴内安装一个插头，称内插头，液体通过内插头，变为旋转运动后由喷嘴喷出。具有使液体旋转的内插头喷嘴，称离心型压力喷嘴。

内插头的结构如图 6-65 所示，图中（a）为斜槽插头，（b）为旋涡片，（c）为螺旋槽插头。

除上述两种基本类型喷嘴之外，又出现一种空气辅助压力式喷嘴或称压力-气流式喷嘴，其结构如图 6-66 所示[17]。其操作原理是液体先经压力喷嘴一次雾化以后，再用气流式喷嘴将液膜再雾化一次，使平均雾滴直径在 100μm 以下。此种喷嘴的特点是只调节辅助空气的压力（0.01～0.03MPa），便可控制液滴直径；大产量、高黏度的液体可以雾化。

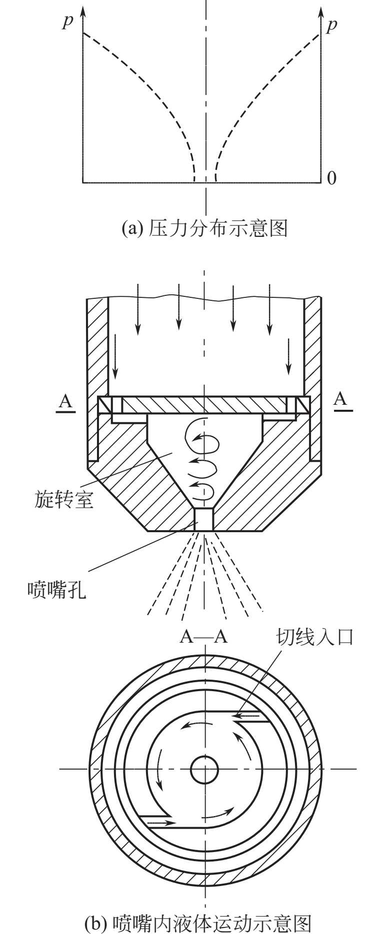
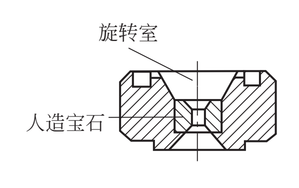


图 6-62　压力式喷嘴操作

③ 压力式喷嘴的优缺点　优点：与气流式喷嘴相比，大大节省雾化的动力；结构简单，制造成本低；操作简单，更换和检修方便。



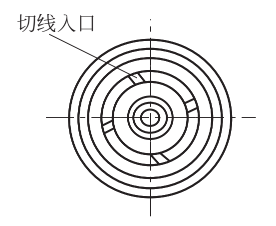


图 6-63　有四个切线入口的旋转型喷嘴

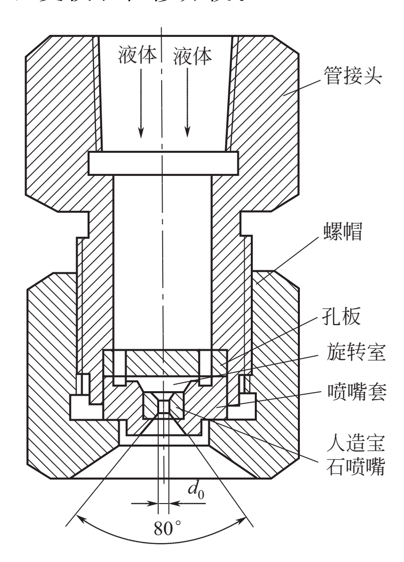


图 6-64　工业用旋转型压力喷嘴

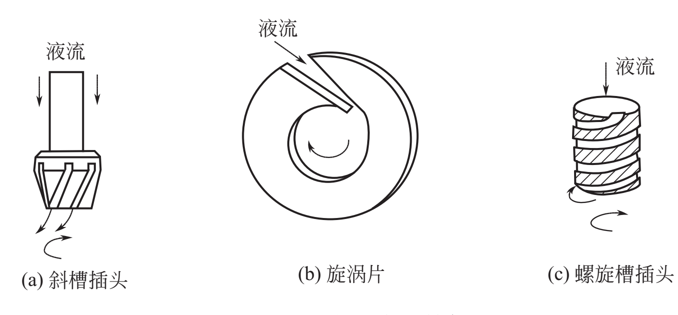


图 6-65　内插头的结构

缺点：喷嘴磨损大，对磨损较大的料液，采用耐磨材料制造；喷嘴孔很小，最大也不过几毫米，极易堵塞，因此，进入喷嘴前的物料须严格过滤；高黏度物料不易雾化。

④ 离心压力喷嘴孔径的计算　液体以切线方向进入旋转室，形成厚度为 b 的环形液膜绕半径为 r_c 的空气心旋转而喷出，如图 6-67 所示，形成一个空心锥喷雾，其雾化角为 β。液膜是以 β 角喷出的，其平均速度 u_0（系指液体体积流量被厚度为 b 的环形截面积除所得之速度）可分解为水平分速度 u_x 及轴向分速度 u_y，二者对确定塔径和塔高有直接关系。

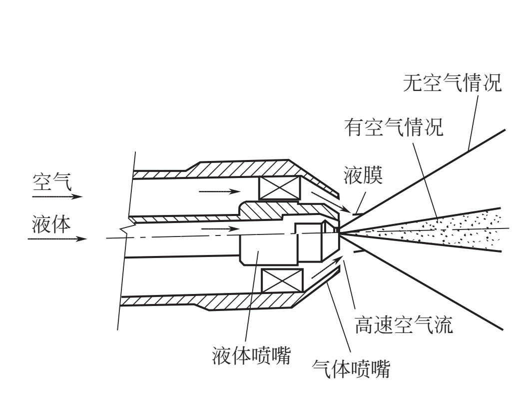


图 6-66　压力-气流式喷嘴结构

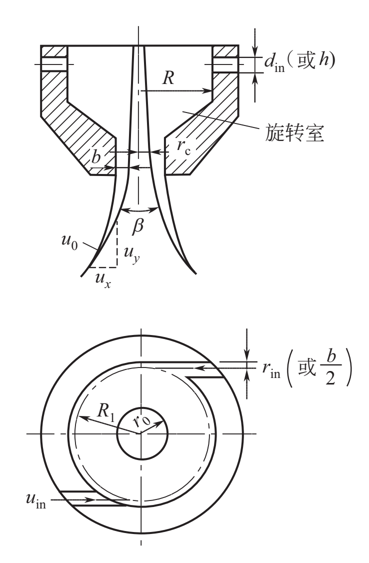


图 6-67　液体在喷嘴内流动及雾化

利用动量守恒方程、柏努利方程及连续性方程，可以推导出离心压力喷嘴的流量方程（参看 M. Doumas，et al. Chem. Eng. Prog.，49，No. 10，518（1953）及［16］），即

$$Q = C_D \pi r_0^2 \sqrt{2gH} = C_D A_0 \sqrt{2g\Delta p/\rho_L} \tag{6-20}$$

式中　Q——喷嘴的体积流量，m^3/s；

C_D——流量系数，$C_D = \dfrac{a_0\sqrt{1-a_0}}{\sqrt{1-a_0+a_0^2A^2}}$；

$a_0 = 1-\dfrac{r_c^2}{r_0^2}$，表示液流截面占整个喷孔截面的分数，反映了空气心的大小，称为有效截面系数；

r_c——空气心半径；

$A=\dfrac{R_1 r_0}{r_{in}^2}$，表示喷嘴主要尺寸之间的关系，称为几何特性系数；

R_1——旋转室半径；

r_{in}——圆形切线入口半径；

$A_0=\pi r_0^2$——喷嘴孔截面积；

$H=\Delta p/\rho_L$，喷嘴孔处压头。

下面举例说明压力式喷嘴的计算方法和过程。

【例 6-3】 采用旋转型压力喷嘴，喷雾某溶液 80kg/h，溶液密度$\rho_L=1100\text{kg/m}^3$。用 8MPa 的压力进行喷雾，选用两个矩形液体入口通道，试确定喷嘴尺寸。

解 (a) 根据经验，选定雾化角。雾化角越大，相应的塔径越大，否则就可能产生严重的粘壁现象。因此，选用较小的雾化角。今选用雾化角 $\beta=55°$。

(b) 当 $\beta=55°$时，由图 6-68 查得，$A'=1.25$。$A'=A\left(\dfrac{r_0^2}{R_1}\right)^{1/2}$，称喷嘴尺寸参数。

(c) 当 $A'=1.25$ 时，查图 6-69 得 $C_D=0.40$。

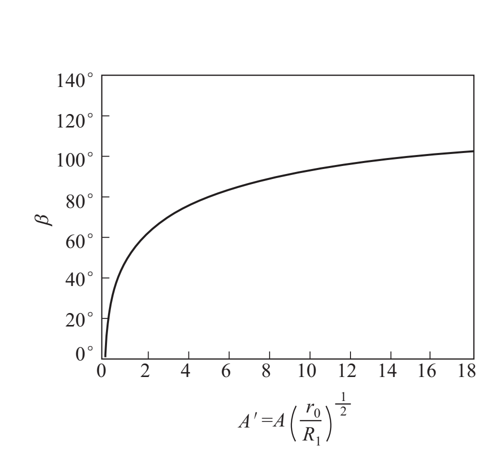


图 6-68 β 与 A'的关联图

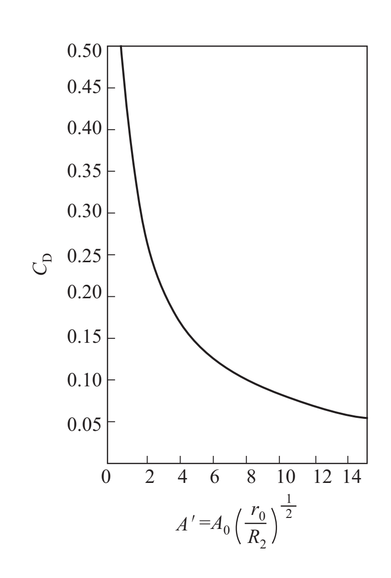


图 6-69 C_D与 A'的关联图

(d) 由 $C_D=0.4$，可以算出喷嘴孔直径 d_0，即喷嘴孔截面积

$$A_0=\frac{Q}{C_D\sqrt{2g\Delta p/\rho_L}}=\frac{80/(3600\times1100)}{0.4\sqrt{\dfrac{2\times9.81\times80\times10^4}{1100}}}\text{m}^2=4.22\times10^{-7}\text{m}^2$$

故 $$d_0=\sqrt{\frac{4A_0}{\pi}}=\sqrt{\frac{4\times4.22\times10^{-7}}{\pi}}=7.33\times10^{-4}\text{m}=0.733\text{mm}$$

今圆整，取 $d_0=0.8\text{mm}$，即 $r_0=0.4\text{mm}$。

(e) 喷嘴的旋转室尺寸的确定。已知 $A'=\left(\dfrac{\pi r_0 R_1}{A_1}\right)\left(\dfrac{r_0}{R_2}\right)^{1/2}=1.25$（推导公式时规定，采用两个以上入口通道时，此时 $A=\pi r_0 R/A_1$，A_1为全部入口通道的总横截面积），今选用 $b=0.6\text{mm}$，旋转室直径选用 10mm，则旋转室半径 $R_1=\dfrac{10}{2}=5\text{mm}$。$R_2=R_1-\dfrac{b}{2}=5-\dfrac{0.6}{2}=$

4.7mm。

所以，$A_1=\frac{\pi r_0 R_1}{A'}\left(\frac{r_0}{R_2}\right)^{1/2}=\frac{\pi\times0.4\times5}{1.25}\left(\frac{0.4}{4.7}\right)^{1/2}=1.466$。由 $A_1=2bh$ 得 $h=\frac{A_1}{2b}=\frac{1.466}{2\times0.6}=1.222\text{mm}$，今取用 $h=1.3\text{mm}$。

(f) 校核该喷嘴的生产能力。因为 d_0 和 h 是经过圆整的，圆整后，A'要发生变化，进而影响 C_D。

首先要核算 A_1，$A_1=2bh=2\times0.6\times1.3=1.56$。

$$A'=\frac{\pi r_0 R_1}{A_1}\left(\frac{r_0}{R_2}\right)^{1/2}=\frac{\pi\times0.4\times5}{1.56}\left(\frac{0.4}{4.7}\right)^{1/2}=1.175$$

由图 6-64 查得，当 $A'=1.175$ 时，$C_D=0.42$，故液体的质量流量为

$$\begin{aligned}G&=Q\rho\times3600=C_D(\pi r_0^2)\sqrt{2gh}\times1100\times3600\\&=0.42\times\pi(0.4\times10^{-3})^2\sqrt{\frac{2\times9.81\times80\times10^4}{1100}}\times1100\times3600\text{kg/h}\\&=99.6\text{kg/h}\end{aligned}$$

故此喷嘴符合设计要求。

旋转室通道长度 L 和宽度 b 之间的关系，可按 $L=3b$ 选取。$L=3\times0.6=1.8\text{mm}$。至此，喷嘴的主要结构尺寸都已确定。

(g) 为了计算液膜的平均速度及其分速度，需要求出空气心半径 r_c。

已知 $A=\frac{\pi r_0 R_1}{A_1}=\frac{\pi r_0 R_1}{2bh}=\frac{\pi\times0.4\times5}{2\times0.6\times1.3}=4.03$，当 $A=4.03$ 时，由图 6-70 查得 $a_0=0.37$，故

$$r_c=\sqrt{(1-a_0)}\times\frac{d_0}{2}=\sqrt{(1-0.37)}\times\frac{0.8}{2}\text{mm}=0.317\text{mm}$$

液膜的平均速度

$$u_0=\frac{Q}{\pi(r_0^2-r_c^2)}=\frac{80/(3600\times1100)}{\pi[(0.0004)^2-(0.000317)^2]}\text{m/s}=107\text{m/s}$$

因为雾化角 $\beta=55°$，液膜与轴线成$\frac{\beta}{2}$角喷射出去（见图 6-67）。水平方向和轴线方向的分速度分别为：$u_x=u_0\sin\frac{\beta}{2}=107\times\sin\frac{55}{2}=49.5\text{m/s}$，$u_y=u_0\cos\frac{\beta}{2}=107\times\cos\frac{55}{2}=95\text{m/s}$。

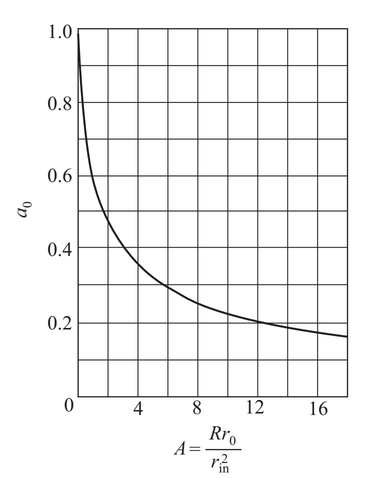


图 6-70　A 与 a_0 的关联图

⑤ 平均滴径的计算　影响平均滴径的因素是非常复杂的，对不同结构的喷嘴，通过对雾滴的测量与分析，已提出一些平均滴径和操作参数之间的关联式，这些经验关联式用于初步设计和性能估算还是有用的。

喷嘴内装有螺旋槽插头的平均滴径用式(6-21) 计算。

$$\lg D_{VS}=1.808+\frac{0.487}{\Delta p}+0.318(FN)\tag{6-21}$$

式中　D_{VS}——体积-面积平均滴径，μm；

Δp——喷嘴压差，kg/cm^2；

$FN=\frac{Q}{p^{0.5}}$——流动数，表示液体的操作条件，Q 为体积流量，p 为操作压力。

FN 可由下面经验式求得

$$FN=293C_DA_0 \tag{6-22}$$

式中　C_D——流量系数；

A_0——喷嘴孔截面积，cm^2。

喷嘴内装有旋涡片的平均滴径用式(6-23) 计算。

$$D_{VS}=81.5\left[\frac{FN}{\Delta p}\right]^{1/7} \tag{6-23}$$

式中，$FN=293C_DA_0$；Δp 为喷嘴出口处压差，kgf/cm^2。

喷嘴具有切线入口的平均滴径用式(6-24) 计算。

$$D_{VS}=2.07d_0^{1.589}\sigma^{0.594}\mu^{0.220}Q_s^{-0.537} \tag{6-24}$$

式中　d_0——喷嘴孔径，mm；

Q_s——体积流量，m^3/s；

σ——表面张力，dyn/cm；

μ——黏度，cP。

(5) 旋转式雾化器

① 操作原理　当料液被输送到高速旋转的盘上时，由于旋转盘的离心力作用，料液在旋转面上伸展为薄膜，并以逐渐增加的速度向盘的边缘运动，离开盘边缘时，液体被雾化，如图 6-71 所示。

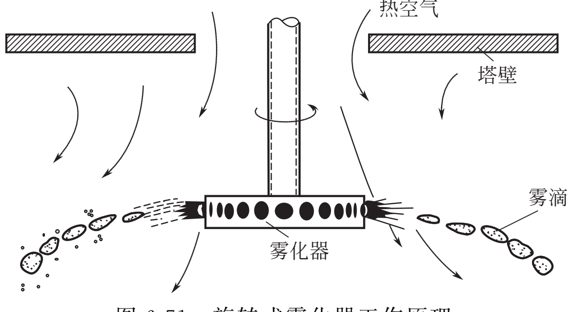


图 6-71　旋转式雾化器工作原理

旋转雾化器的液体雾化，有滴状、丝状和膜状分裂，以哪一种分裂为主，则与盘的转速、直径、形状、进料量及料液性质等因素有关。旋转式雾化器产生的液滴大小和雾滴的均匀性，主要取决于旋转盘的圆周速度和液膜厚度，而液膜厚度又与溶液的性质及喷雾量有关。当盘的圆周速度较小（小于 50m/s）时，所得到的雾滴很不均匀。当盘的圆周速度为 60m/s 时，就不会出现不均匀现象。通常操作时，盘的圆周速度为 90～160m/s。

当进料速率一定时，要得到均匀的雾滴，下列条件是十分重要的：a. 雾化轮转动时无振动；b. 旋转盘的转速要高；c. 液体通道表面要加工得很平滑；d. 液体在流体通道上均匀分布；e. 均匀的进料速度。

② 旋转雾化器的分类　此种雾化器可分为光滑盘和叶片盘两大类。叶片盘有时称为叶片轮或雾化轮。

光滑盘，其流体通道表面是光滑的，没有任何限制流体运动的结构。光滑盘包括平板形(图 6-72)、碗形（图 6-73)、杯形（图 6-74)。

光滑盘结构简单。因液体在光滑盘表面上有严重的滑动，影响雾化，为此，就出现为限制液体滑动的叶片盘或称叶片轮，如图 6-75 所示。

叶片盘旋转雾化器与光滑盘不同，料液被限制在矩形、螺旋形和圆孔形等的液体通道内流动，基本上可认为无滑动，液体的切向速度约等于圆周速度，雾化效果要比光滑盘好。图 6-

76 又示出三种不同形状的叶片盘。还有一种结构，即在圆盘上装入若干个可更换的喷嘴，磨损后，很方便地换上新喷嘴。另外，也增大了旋转直径，提高圆周速度，如图 6-77 所示。

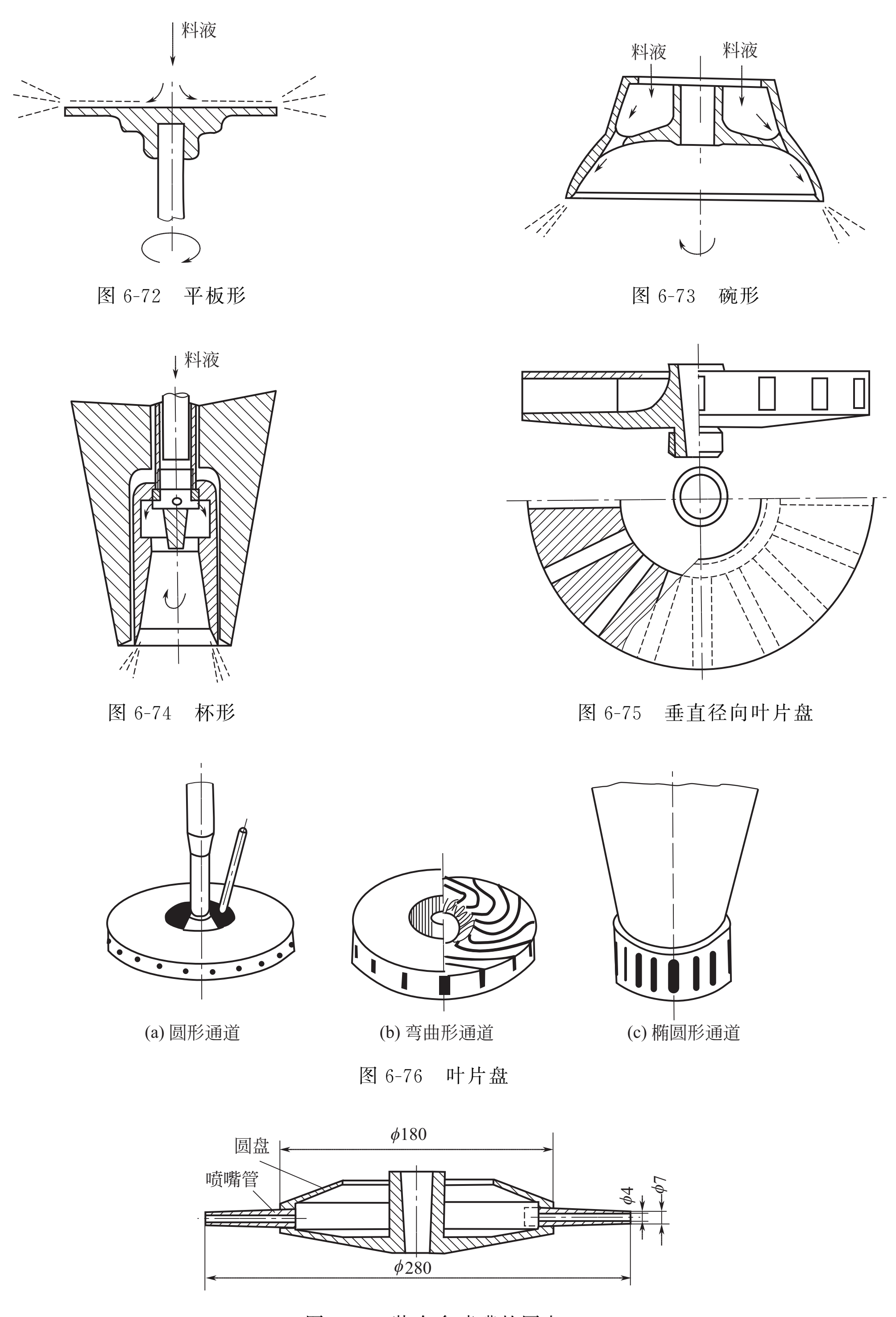


图 6-72　平板形

图 6-73　碗形

图 6-74　杯形

图 6-75　垂直径向叶片盘

图 6-76　叶片盘

图 6-77　装有多喷嘴的圆盘

旋转式雾化器的喷雾干燥，中国的型号比较齐全，可以供应喷雾量 45t/h 以下的干燥系统的全部设备。现列出江苏省某干燥设备公司的旋转雾化器性能表供参考（参见表 6-15）。

表 6-15　江苏省某干燥设备公司旋转雾化器性能

型号	喷液量 /(kg/h)	盘径 /mm	转速 /(r/min)	实际配置功率 /kW	传动方式	圆周速度 /(m/s)
QZR5	1～3	50	25000～32000	4	气动	65～84
QZR25	3～60	100	20000～22000	7	气动	104～115
QZR50	50～120	120	18000～20000	2.2	两级斜齿轮	113～126
QZRl50	80～350	150	15000～18000	4～7.5	两级斜齿轮	118～141
RW2T	100～2000	150	12000～15000	11～15	两级斜齿轮	94～118
RW3T	200～3000	210	11000～15000	18.5～22	两级斜齿轮	121～165
RW5T	500～5000	210	10000～12000	30～37	两级斜齿轮	110～132
RWl0T	1000～10000	240	10000～12000	75～90	准行星齿轮	126～151

③ 旋转雾化器的特点　其优点为生产能力大，一个雾化器的最大喷雾量可达 200t/h；液体通道横截面积比较大，不易堵塞。其缺点为结构比较复杂，检修困难；由于转速比较高，噪声大。

④ 径向和切向速度的计算

a. 光滑盘　光滑盘的释出速度 u_{res}，即合速度可以分解为径向速度 u_r和切向速度 u_T，参见图 6-78，$u_{res}=\sqrt{u_r^2+u_T^2}$。

径向速度按下式计算

$$u_r=0.0377\left(\frac{\rho_L N^2 Q_m^2}{d\mu_L}\right)^{1/3} \tag{6-25}$$

式中　u_r——液滴离开盘缘时的径向速度，m/s；

Q_m——进料速率，m^3/min；

ρ_L——液体密度，kg/m^3；

d——盘径，m；

N——盘转速，r/min；

μ_L——液体黏度，cP。

切向速度按下式计算

$$G/(\pi\mu_L d)\geqslant 2140 \text{ 时} \qquad u_T\leqslant\frac{1}{2}(\pi dN)$$

$$G/(\pi\mu_L d)=1490 \text{ 时} \qquad u_T=0.6(\pi dN)$$

$$G/(\pi\mu_L d)=745 \text{ 时} \qquad u_T=0.8(\pi dN)$$

式中　$G/(\pi\mu_L d)$——滑动程度；

G——质量流量，kg/h。

由上式可见，液体在盘面上的滑动情况主要决定于进料量、黏度和盘径。

释出速度和切线速度的夹角，称为液体的释出角，其值 $\alpha=\arctan\left(\frac{u_r}{u_T}\right)$。因为 $u_T\geqslant u_r$，释出速度接近于切向速度，即 $u_{res}\approx u_T$。

b. 非光滑盘（叶片盘）　液滴在叶片盘上的运动情况，如图 6-78 所示。液滴离开盘边缘时的释出速度 u_{res}分解为径向速度 u_r和切向速度 u_T。$u_r\ll u_T$，故 u_{rex}接近于 u_T。径向速度按

下式计算

$$u_{\mathrm{r}}=0.0805\left(\frac{\rho_{\mathrm{L}}N^{2}dQ_{\mathrm{m}}}{\mu_{\mathrm{L}}h^{2}n^{2}}\right)^{1/3} \tag{6-26}$$

式中　h——叶片高度，m；

　　n——叶片数。

其余符号同前。

切向速度：由于叶片限制了液体的滑动，液体的切向速度等于圆周速度，即

$$u_{\mathrm{T}}=\pi dN \tag{6-27}$$

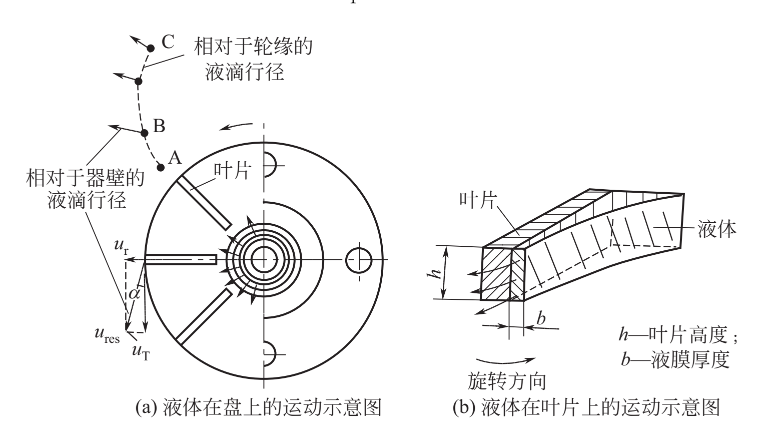


图 6-78　液体在旋转雾化器表面上的运动

⑤ 平均滴径的计算

a. 光滑盘　滴状分裂时，平均滴径用下式计算

$$D_{\mathrm{AV}}=1.43\times10^{5}\left(\frac{Q_{\mathrm{L}}\mu_{\mathrm{L}}}{\rho_{\mathrm{L}}d^{2}N^{2}}\right)^{1/3} \tag{6-28}$$

式中　D_{AV}——平均滴径，μm。

其它符号同前。

丝状分裂时，平均滴径用下式计算

$$D_{\mathrm{AV}}=6.4\times10^{5}\left[\left(\frac{Q_{\mathrm{L}}}{Nd}\right)\left(\frac{\rho_{\mathrm{L}}N^{2}d^{3}}{\sigma}\right)^{-5/12}\left(\frac{\rho_{\mathrm{L}}\sigma d}{\mu_{\mathrm{L}}^{2}}\right)^{-1/16}\right]^{1/2} \tag{6-29}$$

式中　D_{AV}——平均滴径，μm。

其它符号同前。

膜状分裂时，平均滴径用下式计算

$$D_{\mathrm{AV}}=\frac{2.34G}{\rho_{\mathrm{L}}\left[1.685(\mu_{\mathrm{L}}/\rho_{\mathrm{L}})^{0.25}(\sigma G)^{0.66}+2.96\times10^{-7}(Nd)^{2}\right]^{0.5}} \tag{6-30}$$

b. 非光滑盘　非光滑盘的体积-面积平均直径用下式计算

$$D_{\mathrm{VS}}=K'r\left(\frac{M_{\mathrm{P}}}{\rho_{\mathrm{L}}N_{\mathrm{S}}r^{2}}\right)^{0.6}\left(\frac{\mu_{\mathrm{L}}g}{M_{\mathrm{P}}}\right)^{0.2}\left(\frac{\sigma\rho_{\mathrm{L}}nhg}{M_{\mathrm{P}}^{2}}\right)^{0.1} \tag{6-31}$$

式中　D_{VS}——液滴的体积-面积平均直径，m；

　　r——雾化轮半径，m；

　　M_{P}——单位叶片润湿周边的质量流量，kg/(s·m)；

N_S——雾化轮转速，r/s；

K'——常数，取决于雾化条件。

K'由实验确定。当符合下述条件时，$K'=0.4$（即：$\mu_L=1\sim9000$cP，$\rho_L=1000\sim1400$kg/m³，$\sigma=74\sim100$dyn/cm，$d=51\sim203$mm，$N=860\sim18000$r/min，$n=2\sim24$片，$h=0.381\sim33.3$mm，进料速率$G=3.85\sim363$kg/h）。

符合下述条件时，$K'=0.37$（即：$\mu_L=1$cP，$\rho_L=1000$kg/m³，$\sigma=74$dyn/cm，$d=127$mm，$N=15750\sim24000$r/min，$G=109\sim272$kg/h，$n=24$片，$h=6.35$mm）。

非光滑盘的雾滴的最大直径D_{max}可用下式计算

$$D_{max}=3.0D_{VS} \tag{6-32}$$

式中　D_{VS}——体积-面积直径，μm；

D_{max}——最大液滴直径，μm。

6.3.5.3　喷雾干燥塔的结构设计和尺寸估算

在这一节内，主要讨论塔内空气-雾滴的流动方向，热风分布装置，空气进、出干燥塔的方式，粘壁问题，干燥塔直径与高度的估算和介绍行业及企业标准等。

（1）塔内空气-雾滴的流动方向

在喷雾干燥塔内，空气（即热风）和雾滴的运动方向及混合情况，直接影响到干燥时间和产品质量。应根据具体的工艺要求（如物料热敏性问题、低熔点问题、产品湿含量要求等），正确选择适宜的空气-雾滴的运动方向。

空气-雾滴的运动方向，取决于空气入口和雾化器的相对位置，据此，可分为三大类：并流、逆流和混合流运动。由于空气-雾滴的运动方向不同，塔内温度分布也不同。

① 空气-雾滴并流运动　所谓并流运动，系指在塔内，空气和雾滴均为相同方向运动。这种并流又分为三种情况：向下并流、向上并流及卧式水平并流。

a. 空气-雾滴向下并流的喷雾干燥　这种流向如图6-79所示。喷嘴安装在塔的顶部，热空气也从顶部进入。空气-雾滴首先在塔顶高温区接触，水分迅速蒸发，空气温度急剧下降，当颗粒运动到塔的下部时，产品已干燥完毕，此时空气温度已降到最低值，其温度分布如图6-80所示。由图可见，在并流情况下，塔内温度是较低的，适用于热敏性物料的干燥。

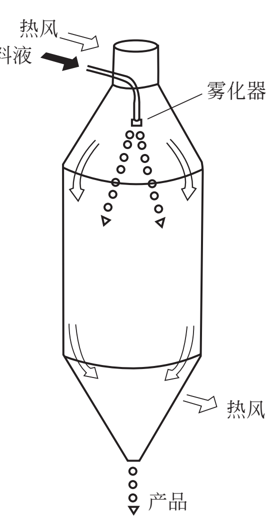


图6-79　向下并流的喷雾干燥

旋转式雾化器的喷雾干燥是并流向下的另一种形式，其空气-雾滴的运动比较复杂，既有旋转运动，又有错流和并流运动的组合。塔内空气的流动图形，决定于空气分布器的结构，其流动状态示意于图6-81上。由于雾滴主要是沿水平方向飞出的，故此类塔型为直径大而高度小的形式。塔内的温度分布示于图6-82上。由图中可见，塔内的温度分布是相当均匀的，尽管空气入口温度是450℃，但一经与雾滴接触后，温度就迅速下降到接近于出口温度。这说明雾滴-空气之间的热、质交换过程进行得很迅速。同时也可以看到，对塔壁的结构材料不必有过高的耐热要求。

在并流干燥情况下，热风入口可以具有相当高的温度，因为高温气流与液滴接触的瞬间，液滴保持湿球温度，故热风入口温度可以高于产品的允许温度，而关键在于严格控制空气出口温度。此类干燥塔的操作空塔气速一般控制在0.2～0.5m/s。由于雾化器安装在塔的顶部，不

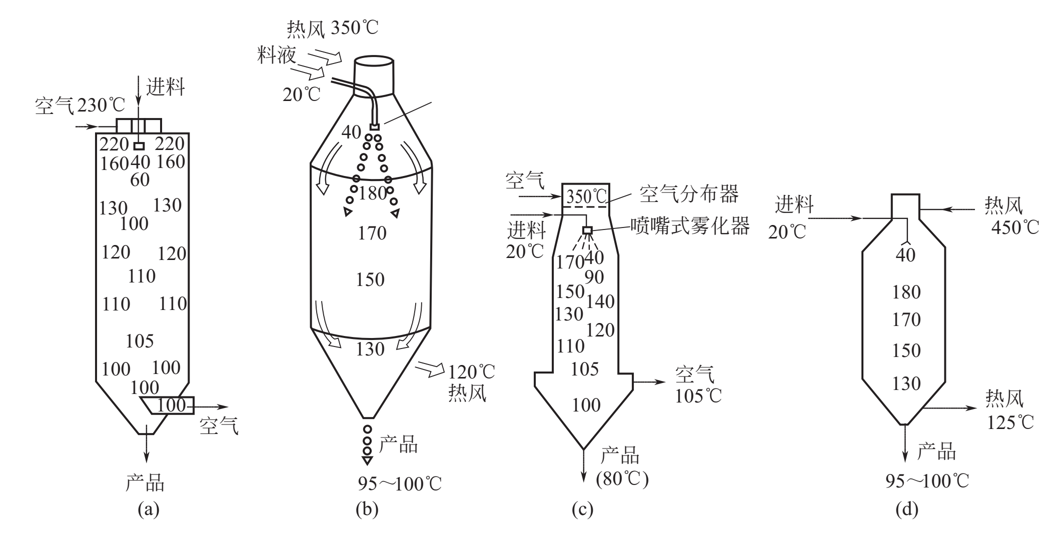


图 6-80　向下并流喷嘴式喷雾干燥塔内温度分布

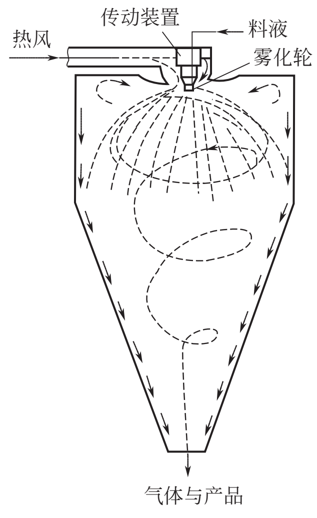


图 6-81　旋转雾化器的塔内空气-雾滴运动状态

便于更换和检修，这是该流向的缺点。

b. 空气-雾滴向上并流的喷雾干燥　喷嘴安装在塔的底部，向上喷雾，干燥热空气也从塔底部进入，向上流动，构成空气-雾滴向上并流运动，如图 6-83 所示。这种流向的特点是：在一定气速下，塔内较大颗粒或粘壁料块，被气流带走的机会最小，它们落入塔底，定期排出，另作处理；喷嘴安装在塔的下部，便于操作、维修和清洗。其缺点为落入塔底物料，易被高温气流烤焦而变质或变色。此类流向主要用于气流式喷嘴的喷雾干燥。操作空塔气速一般控制在 1～3m/s。

c. 空气-雾滴卧式水平并流的喷雾干燥　料液经卧式喷雾干燥塔侧面的若干个喷嘴喷出，热风也由侧面围绕每个喷嘴旋转喷出，二者形成并流运动，如图 6-84 所示，其温度分布示于图 6-85 上。干燥产品的绝大部分落入塔底，间歇或连续排出。一小部分被气流夹带的产品经气-固分离器回收下来。这种流向的优点是设备高度低，适合安装于单层楼房内。其缺点是空气-雾滴混合不太好，大颗粒可能未达到干燥要求就落入干燥塔底面上（必要时需进行二次干燥）。

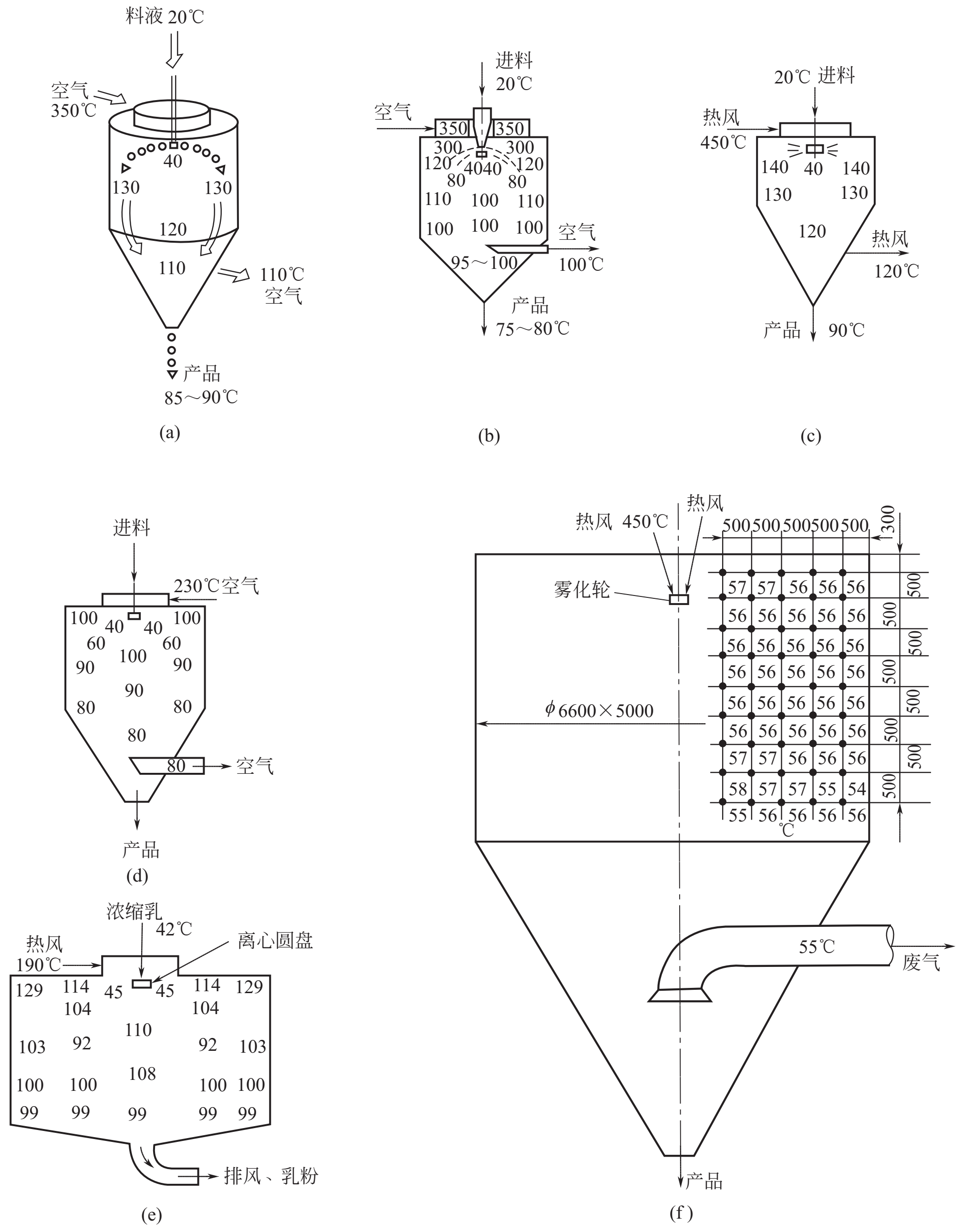


图 6-82 旋转式雾化器的塔内温度分布

② 空气-雾滴逆流运动 空气-雾滴的逆流运动，是热风从塔底进入，由塔顶排出，料液从塔顶向下进入，产品由塔底排出，如图 6-86 所示，空气-雾滴在塔内形成逆向运动。

逆流操作的特点是热利用率较高。这是因为传热、传质的推动力较大；将含水较少的物料与进口的高温空气接触，可以最大限度地除掉产品中的水分；由于气流向上运动，雾滴向下运动，这就延长了雾滴在塔内的停留时间。热风的入口温度为产品的允许温度所限制。其温度分布如图 6-87 所示。由图可见，产品与高温气体接触，只适用于非热敏性物料的干燥。

逆流操作，要保持适宜的气体空塔速度，若超过限度，将引起严重的颗粒夹带，给回收系统增加负荷。

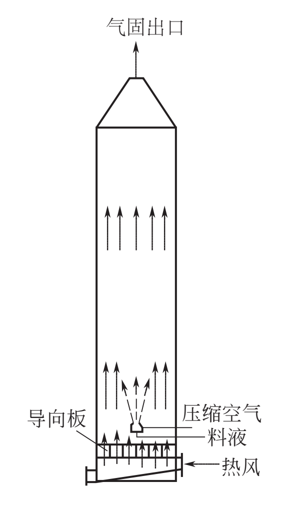


图 6-83　向上并流的喷雾干燥

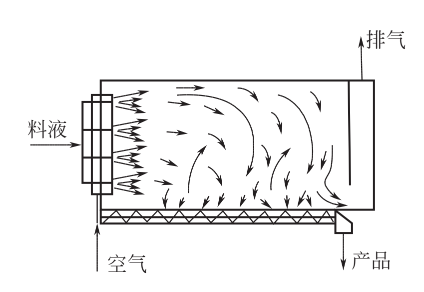


图 6-84　卧式水平并流喷雾干燥

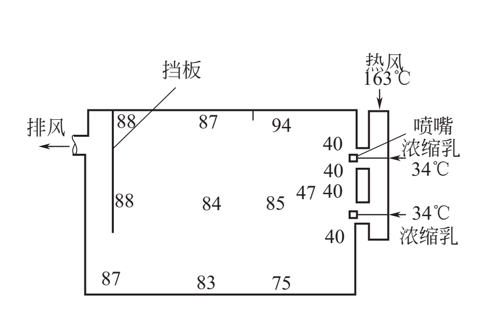


图 6-85　卧式水平并流塔内温度分布[18]

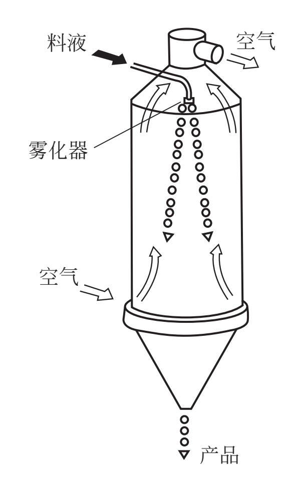


图 6-86　空气-雾滴逆流运动

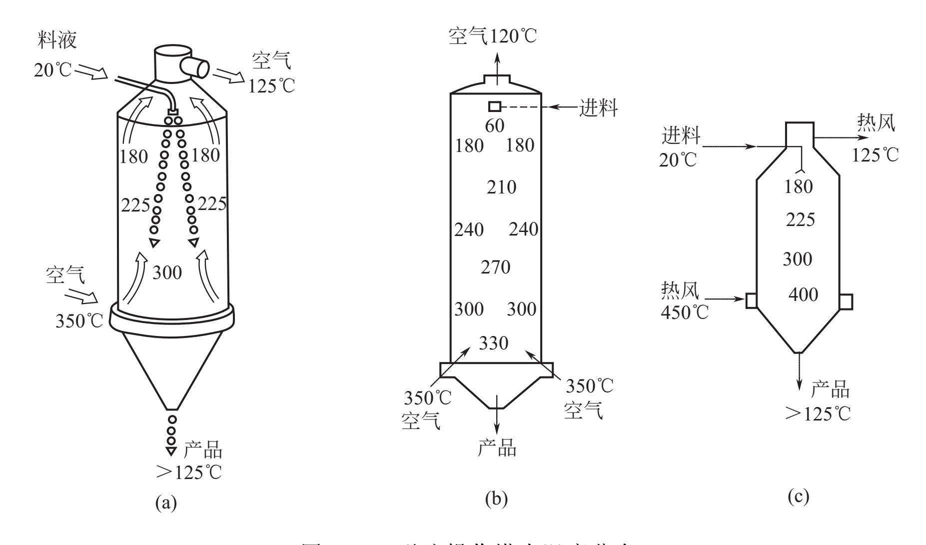


图 6-87　逆流操作塔内温度分布

③ 空气-雾滴混合流运动　所谓混合流运动，是空气-物滴既有逆流又有并流的运动。混合流可分为三种情况。

a. 喷嘴安装在干燥塔底部向上喷雾，热风从顶部进入，雾滴先与空气逆流向上运动，达到一定高度后，又与空气并流向下运动，最后物料从底部排出，空气从底部的侧面排出，如图6-88(a) 所示，其温度分布如图 6-88(b) 所示。

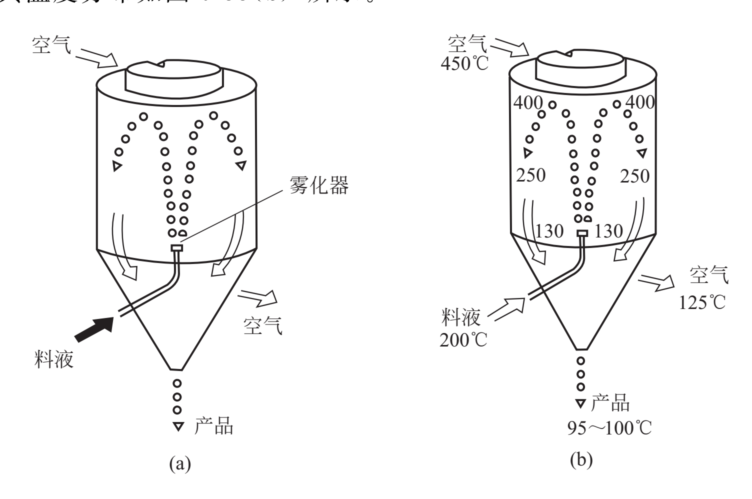


图 6-88　喷嘴安装在干燥塔底部的混合流运动

b. 设置内流化床的喷雾干燥塔　喷嘴安装在塔的顶部，塔底部是一个内流化床，两个进风口，一个排风口，一个出料口，其空气-物滴运动情况见图 6-89(a)，温度分布见图 6-89(b)。

c. 喷嘴安装在塔的中上部　如图 6-90 所示，物料向上喷雾，与塔顶进入的高温空气接触，使水分迅速蒸发，具有逆流热利用高的特点。物料已干燥到一定程度后，又与温度已经降低了许多的空气并流向下运动，干燥的物料和已经降到出口温度的空气接触，避免了物料的过热变质，具有并流的特点。在设计与操作时，要防止在颗粒返回区域产生严重的粘壁现象。

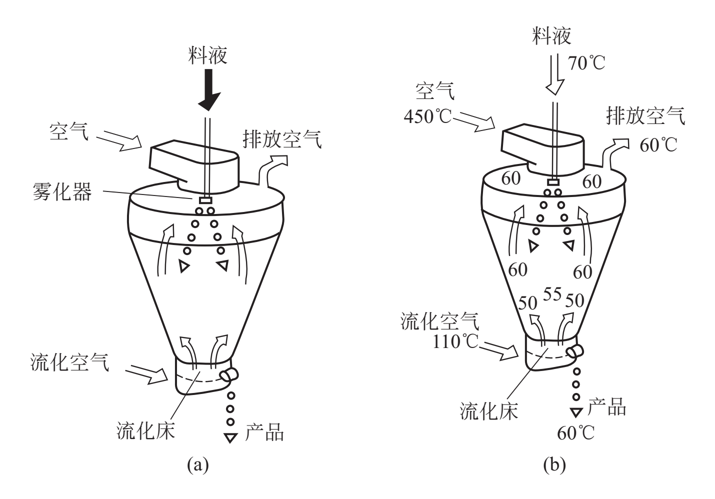




图 6-89　设置内流化床的混合流运动

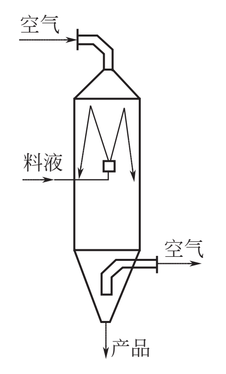


图 6-90　喷嘴安装在塔的中上部的混合流运动

(2) 空气（热风）分布器

能够预测和控制喷雾干燥塔内的雾滴-空气的运动，对于干燥塔的设计是非常重要的。离

开雾化器的雾滴与干燥空气的运动组合方式，决定了干燥速度及干燥程度。雾滴-空气运动的结果决定着液滴在干燥塔中的停留时间。

关于雾滴-空气运动状态，有如下结论。

a. 可以认为细雾滴的运动，在大部分干燥塔体积中，受到空气流的完全影响。一旦小液滴离开雾化器，它们便获得雾化器附近的周围空气的速度。

b. 粗雾滴和空气流动关系不大。

c. 在并流流动的情况下，离开旋转雾化器的雾滴，倾斜地去和引入的干燥空气接触。

d. 在干燥塔内的空气分布器的周围，以及在壁上的这些涡流，建立起局部范围的雾滴-空气的逆流流动。

e. 空气-雾滴的运动，由空气分布器的位置和结构、雾化器的位置和操作、在干燥时的雾滴行为、干燥塔的尺寸、粉体-空气排出的方式所控制。

f. 在液滴干燥关键的第一阶段中，空气分布器决定着雾滴-空气运动。

下面作详细的讨论。

① 旋转式雾化器的喷雾干燥塔的热风分布器　旋转式雾化器的雾滴和从热风分布器出来的热风的组合运动，构成一个非常复杂的流动图形，文献［19］作了详细的测量与评论。

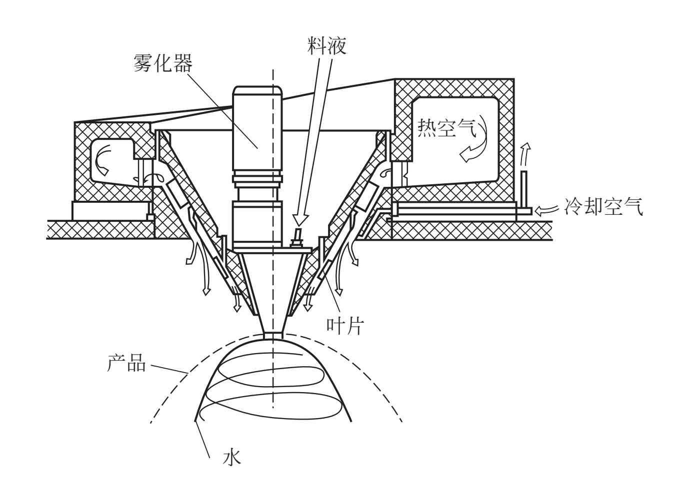


图 6-91　导向叶片空气分布器

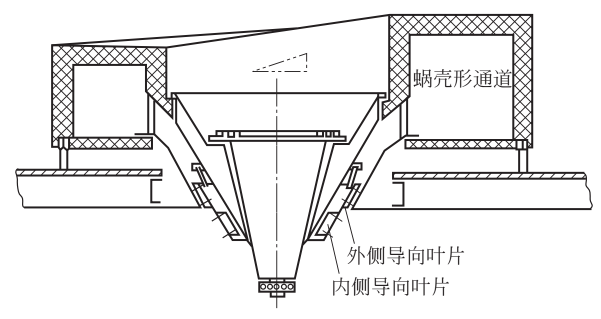


图 6-92　具有内、外侧导向叶片的分布器

a. 热风从雾化器上部进入干燥塔　图 6-91 所示的为导向叶片空气分布器，干燥空气直接进入到雾化轮的上部，在分布器内，空气流被分布，产生绕雾化轮的旋转运动及绕雾化轮边缘的向下流动，向下压向雾滴并形成一个伞状云形状。这种分布器能够很好地控制径向液滴轨迹，需要恰当地调节叶片的角度，以防止过度的空气再循环，进入到干燥塔顶部的拐角处，产生粘顶。

图 6-92 所示为国内常用的一种结构形式。热风经蜗壳形通道后进入内、外导向叶片，使热风产生旋转运动，叶片角度可以调节。

b. 热风从雾化器下部进入干燥器　当热风温度比较高（600～800℃）时，热空气不穿过室的顶部，在雾化器下部引入空气，如图 6-93 所示。此空气分布器，由若干个叶片组成一个圆锥形的顶部，在顶部设置空气冷却管。这种结构的优点是可以利用非常高的进口空气温度，迅速地将其引入干燥室，不需要耐火衬里的管线。雾化器传动装置和干燥室顶部还是要防护的。

当干燥空气或其它含有颗粒（如煤灰、粉尘等）气体且温度<1200℃时，可以采用竖管从雾化器下部直接引入，如图 6-94 所示。

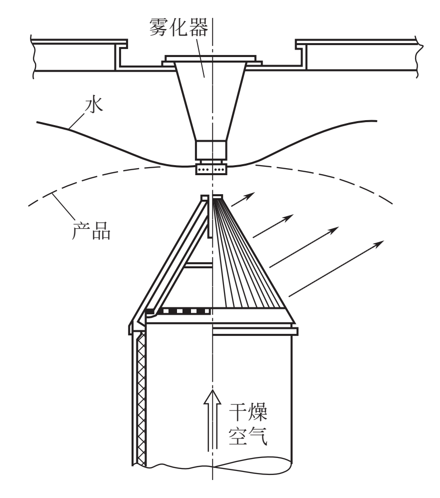


图 6-93　热风从雾化器下部引入干燥室

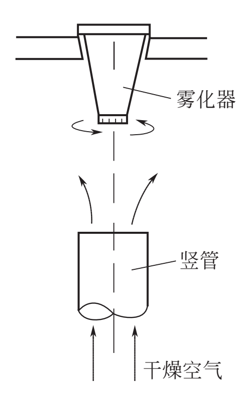


图 6-94　竖管气体分布器

c. 热风从雾化器的上部和下部同时引入干燥塔　当干燥气体流量大于 125000kg/h 时，就需采用上、下两股通道进风，如图 6-95 所示。据文献［20］报道，一个烟道气脱硫的喷雾干燥塔，其烟道气量已达（按标准体积计）$2\times10^6\,m^3/h$，就采用上、下两股通道进风方式，如图 6-96 所示。

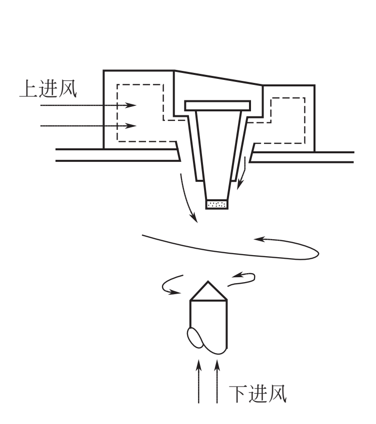


图 6-95　上、下两股通道进风

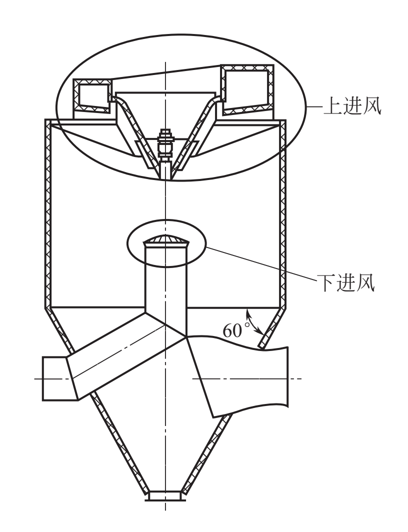


图 6-96　烟道气脱硫的上、下两股通道进风

d. 热风的旋转方向和雾化器旋转方向的组合问题　雾化器产生的雾滴和热空气的接触，可以是并流或者逆流。雾滴和热空气并流接触，即雾化轮和空气以相同方向旋转。空气-雾滴并流接触时，空气流动容易控制。

雾滴和热空气逆流接触，即雾化轮和空气以相反的方向旋转。逆流接触能够建立起较好的混合，能够干燥较粗雾滴（按照给定的干燥塔尺寸）。逆流接触时，能进一步减小雾滴轨迹半径，可相对地增加液滴在热空气中的停留时间，通常能减少粘壁现象。上述优点被较大程度在雾化器表面上形成沉积物料的倾向所抵消。

目前，一般采用雾滴-空气以相同方向旋转的方式设计。

② 喷嘴式雾化器干燥塔的热风分布器　在喷嘴式喷雾干燥塔内，热风分布器的形式很多，下面介绍有代表性的结构形式。

a. 垂直向下型　这种结构的主要作用是控制空气流垂直向下流动，防止雾滴飞行到壁上，产生粘壁现象。图 6-97 为多孔板型和垂直叶片型垂直向下的空气（热风）分布器。图 6-98 为由四块多孔板组成的空气分布器，保持空气流垂直向下流动，实际使用效果甚好。多孔板厚 2mm，孔径 ϕ2mm，孔间距 4mm，正三角形排列，开孔率为 22.6%。每块板的压力损失为 150Pa。四块板的间距见图 6-98(b)。

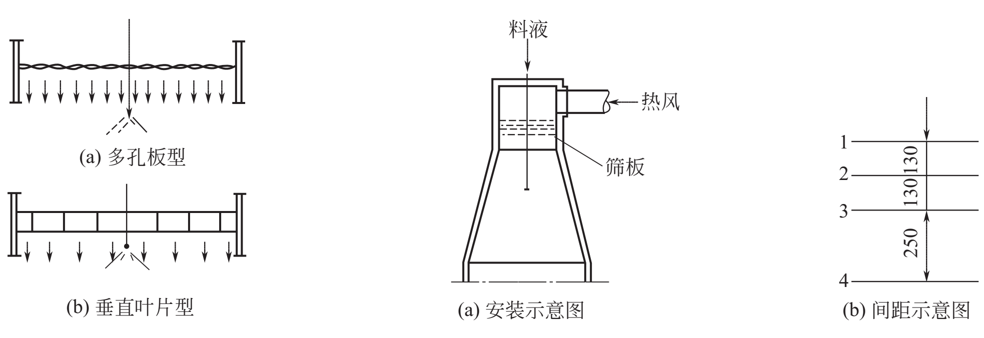


图 6-97　空气分布器　　图 6-98　四块筛板的空气分布器

b. 气流旋转型　此型的特点是热空气旋转地进入干燥室，热空气和雾滴在旋转流中进行热量与质量交换，效果较好。由于气流的旋转，显著地延长了雾滴在塔内的停留时间。设计时应注意旋转直径，不要产生严重的半湿物料粘壁现象。图 6-99(a) 为用导向叶片使气流产生旋转运动，图 6-99(b) 为用切线或螺旋线式进口，使气体产生旋转运动。图 6-99(c) 为旋转和垂直向下组合型分布器，中间风垂直向下，环隙风旋转。中间的热风可采用高温瞬间干燥，减少粘壁现象。

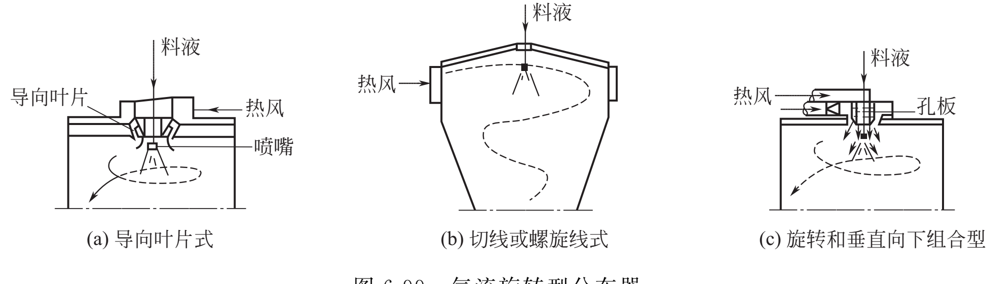


图 6-99　气流旋转型分布器

下面再介绍几种特殊的热风分布方式。图 6-100 为旋转风和顺壁风的组合，顺壁风防止粘壁。图 6-101 为一次热风高温高速旋转，二次热风经筛板垂直向下，这种流向可减少粘壁现象。

图 6-102 示出的分布器结构较为复杂，热风 2 经筛板 4 垂直向下运动，热风 1 进入环形通道 5 后，分为两部分，一部分经导向叶片产生旋转运动，另一叶片垂直向下运动，保护壁不黏

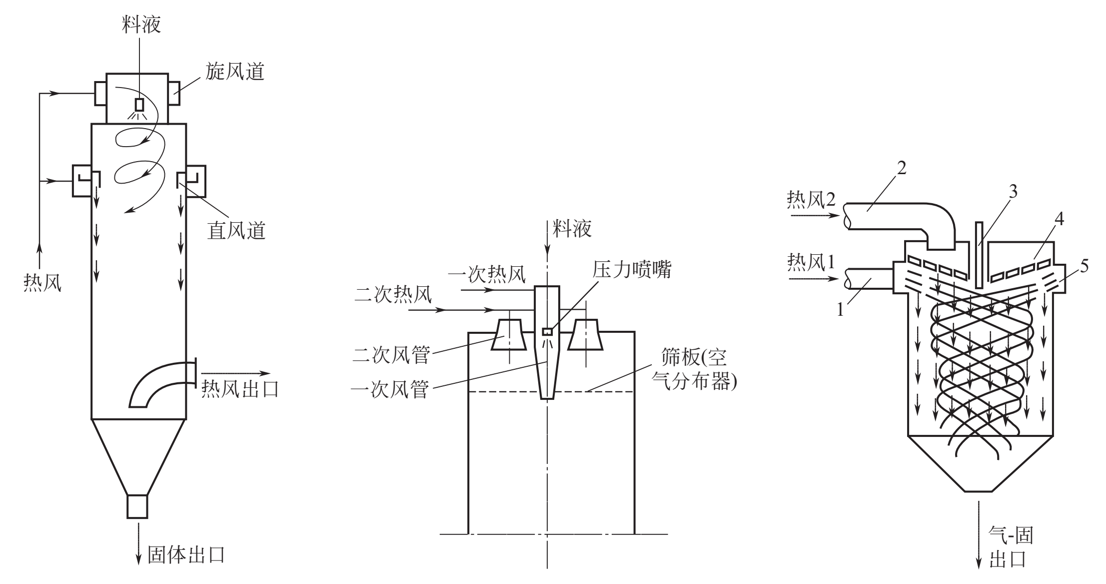


图 6-100　旋转风和顺壁风相组合　图 6-101　高温旋转风和低温风相组合　图 6-102　特殊结构的分布器

1，2—热风进口；3—喷嘴；4—筛板；5—环形通道

附物料。

（3）干燥塔锥形底出料和排气方式的组合

图 6-103 示出的组合方式，基本上概括了常用的方法。可根据工艺要求，选择其中某一型式。

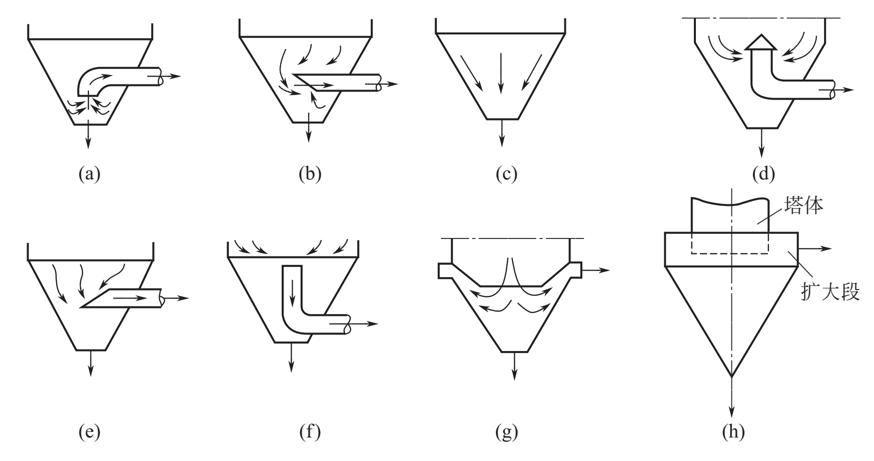


图 6-103　干燥塔锥形底出料和排气方式的组合

（4）喷雾干燥操作中的粘壁问题

在喷雾干燥操作中，被干燥的物料黏附在干燥塔的内壁上，一般称之为粘壁现象。粘壁现象是喷雾干燥的设计者和操作者必须考虑的一个重要问题。这是因为：

① 粘壁后的物料，由于长时间停留在内壁上，有可能被烧焦或变质，影响产品质量；

② 粘壁后的物料，时常结块落入塔底的产品中（指塔底出产品的操作），使产品有时不能达到所规定的湿含量；

③ 由于粘壁物料结块落入产品中，使有些产品（如染料等）不得不增加粉碎过程，以达

到一定的细度；

④ 许多喷雾干燥设备，为了清除粘壁物料，不得不中途停止喷雾，这就缩短了喷雾干燥的有效操作时间；

⑤ 因设计或操作不当而产生的严重粘壁现象，甚至使喷雾干燥器不能投入生产。

物料粘壁可粗略地分为三种类型：

① 半湿物料粘壁；

② 低熔点物料的热熔性粘壁；

③ 干粉表面附着（或称表面附灰）。

通常容易发生的是半湿物料粘壁。

造成半湿物料粘壁的直接原因是喷出的雾滴在没有达到表面干燥之前就和器壁接触，因而粘在壁上。粘壁物料愈积愈厚，达到一定厚度后，便以块状自由脱落。因此，造成产品烧焦、分解或湿含量过高。粘壁的位置通常是在对着雾化器喷出的雾滴运动轨迹的平面上。此类粘壁的原因，与下列因素有关：喷雾干燥塔结构；雾化器结构、安装和操作；热风在塔内的运动状态。碰到半湿物料粘壁问题时，首先要找到粘壁的主要原因，针对它而采取相应措施加以解决。低熔点物料的热熔性粘壁问题已经出现了不少，应当采取各种措施加以解决。热熔性粘壁决定于在干燥温度下颗粒的性质。颗粒在一定温度（熔点温度）下熔融而发黏，黏附在热壁上。该类型粘壁可根据被干燥物料的熔点来判断。对这种粘壁情况，可采用下列方法解决。

① 控制热风在干燥塔内的温度分布。限制塔内最高温度分布区不超过物料的熔点。显而易见，这种情况采用气固并流操作为宜。

对于熔点很低的物料，而又要采用喷雾干燥法（此种情况不多）时，可考虑采用低温喷雾干燥法。

② 采用夹套冷却，用冷空气冷却塔内壁，保持低壁温，如图 6-104(a) 所示。

③ 采用冷空气吹扫。可以采用切线方向引入冷空气，吹扫易发生粘壁的部位，如图 6-104 (b) 所示。

采用带有旋转装置的冷空气吹扫塔内壁，一方面冷却，另一方面吹扫粘壁物料，如图 6-104(c) 所示。

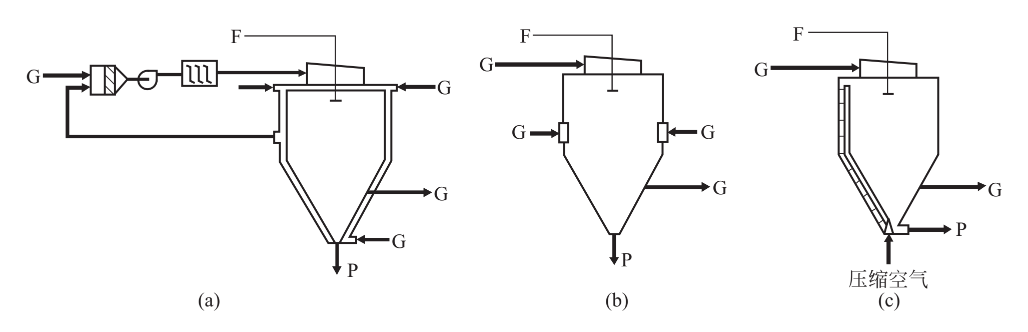


图 6-104　热熔性粘壁可采取的措施

G—气体；F—料液；P—产品

最后，顺便提一下清除粘壁物料的方法。常用的方法有：

① 振动法（间歇手动，间歇或连续电动、气动）；

② 空气吹扫法；

③ 转动刮刀连续清除法；

④ 转动链条连续清除法；

⑤ 针对粘壁部位，特别设置电动或气动刷子间歇清除法。

（5）干燥塔直径和高度的估算

① 用图解积分法估算干燥塔尺寸　用图解积分法估算干燥塔尺寸，请参看文献［16］，此处从略。

② 用干燥强度法估算干燥塔容积　干燥强度的定义是单位干燥塔容积单位时间的蒸发能力，用 q_A 表示，干燥塔的容积用下式计算

$$V=\frac{W_A}{q_A} \tag{6-33}$$

式中　V——干燥塔容积，m^3；

W_A——湿分蒸发量，kg/h；

q_A——干燥强度，$kg/(h \cdot m^3)$，m^3为干燥塔容积。

q_A 是一个经验数据，在无数据时，可参考表 6-16、表 6-17 进行选择。

表 6-16　q_A［kg/（h·m^3）］值与热风进、出口温度关系[21]

出口温度/℃	进口温度/℃					
	150	200	250	300	350	400
70	3.58	5.72	7.63	9.49	11.20	12.74
80	3.03	5.18	7.07	8.93		
100	1.92	4.09	5.96	7.80	9.33	11.11

表 6-17　q_A 值与热风进口温度关系[22]

热风进口温度/℃	q_A/［$kg/(m^3 \cdot h)$］
130～150	2～4
300～400	6～12
500～700	15～25

对于牛奶，热风进口温度为 130～150℃时，$q_A=2\sim4kg/(m^3 \cdot h)$[14]。

V 值求出以后，先选定直径，然后求出圆柱体高度。干燥强度经常作为干燥塔能力的比较数据，此值愈大愈好。

③ 用体积给热系数法估算干燥塔容积　按照传热方程式

$$Q=\alpha_V V \Delta t_m \tag{6-34}$$

式中　Q——干燥所需的热量，W；

α_V——体积给热系数，$W/(m^3 \cdot ℃)$，喷雾干燥时，$\alpha_V=10$（大粒）～30（微粒）$W/(m^3 \cdot ℃)$；

Δt_m——对数平均温度差，℃。

④ 旋转雾化器的喷雾干燥塔直径的确定　对于一般情况，塔径 D 按下式计算

$$D=(2\sim2.8)R_{99} \tag{6-35}$$

式中　R_{99}——旋转雾化器喷雾炬半径。

对于热敏性物料，推荐用下式计算

$$D=(3\sim3.4)R_{99} \tag{6-36}$$

下面介绍两个经验公式。

$$(R_{99})_{0.9}=3.46d^{0.3}G^{0.25}n^{-0.16} \tag{6-37}$$

式中　$(R_{99})_{0.9}$——在圆盘下 0.9m 处测得的雾滴占全部喷雾量 99%时的液滴的飞翔距离半

径，m；

d——雾化盘直径，m；

G——喷雾量，kg/h；

n——雾化器转速，r/min。

$$(R_{99})_{2.04}=4.33d^{0.2}G^{0.25}n^{-0.16} \tag{6-38}$$

式中 $(R_{99})_{2.04}$——在圆盘下 2.04m 处测得的雾滴占全喷雾量 99%时的雾滴飞翔距离半径，m。

⑤ 喷雾干燥塔的某些经验数据

a. 干燥塔直径 D 和圆柱体高度 H 的比值，见表 6-18。

表 6-18 雾化器类型、热风流向和 $H:D$ 范围[23]

雾化器类型,热风流向	$H:D$ 范围
旋转式雾化器,并流	(0.6∶1)～(1∶1)
喷嘴式雾化器,并流	(3∶1)～(4∶1)
喷嘴式雾化器,逆流	(3∶1)～(5∶1)
喷嘴式雾化器,混合流(喷泉式)	(1∶1)～(1.5∶1)
喷嘴式雾化器,混合流(内置流化床)	(0.15∶1)～(0.4∶1)

喷嘴式雾化器的干燥塔形状与旋转式雾化器的不同，前者细而长（见图 6-105），后者粗而短（见图 6-106）。

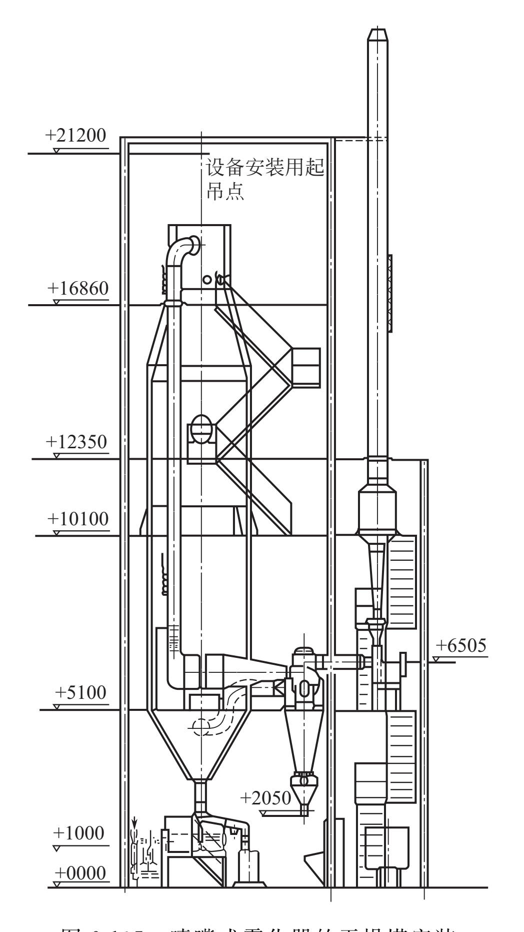


图 6-105 喷嘴式雾化器的干燥塔安装

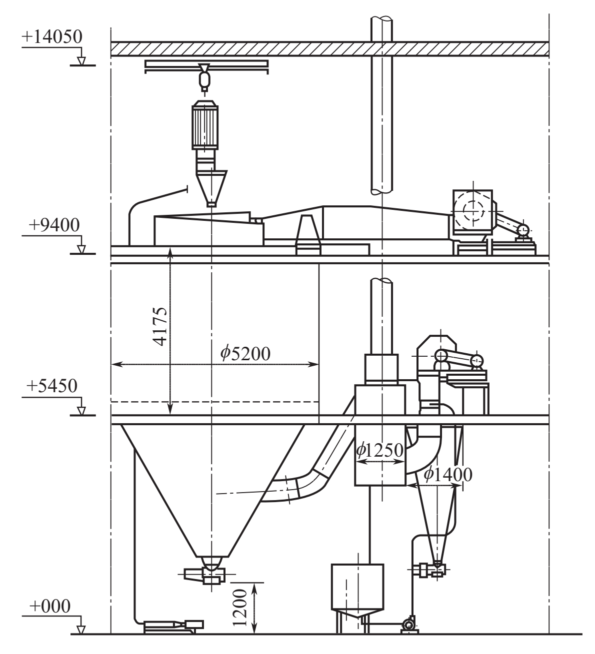


图 6-106 旋转式雾化器的干燥塔安装

b. 干燥塔底部锥角和操作的空塔速度　干燥塔下锥角等于或小于 60°。喷雾干燥塔的空塔速度 u＝0.2～0.5m/s。

⑥ 行业和企业标准　这里摘抄两个标准。一个是中华人民共和国机械行业标准（JB/T 8714—1998）《离心式喷雾干燥机》关于基本参数（表 6-19）及雾化器在干燥塔外单独运行时的噪声值（表 6-20）的规定，供参考。

表 6-19　基本参数

项　　目	型　　号							
	GPL5	GPL25	GPL50	GPL100	GPL150	GPL200	GPL300	GPL500
干燥能力/(kg/h)	3	25	50	100	150	200	300	500
干燥塔内径(ϕ)×筒身高/m	1×1	1.5×1.5	1.8×2.0	2.55×2.0	2.7×2.5	3.0×2.6	3.2×3.6	4.0×4.0
雾化盘直径(ϕ)/mm	50	100	120	150	150	150	150	150
转速/(10^3r/min)	32	22	18	16	16	16	16	16
干燥机噪声(Lp)(负载)/dB(A)	≤90							

注：干燥能力为进风温度 350℃时对清水的每小时蒸发量。

表 6-20　雾化器在干燥塔外单独运行时的噪声值　　　单位：dB（A）

雾化器代号	R50	R150	R500	R1000	R2000	R3000	R5000	R10000
噪声限值 Lp	82	84	88	90	92	93	94	102

注：当转子转速超越临界转速时的短时间内噪声值允许增加 5dB（A）。

另一个是江苏省某干燥设备有限公司的企业标准，见表 6-21。

表 6-21　QZR 系列旋转式雾化器喷雾干燥机性能（企业标准）

项　　目	型　　号											
	QZR5	QZR25	QZR50	QZR 100	QZR 150	QZR 200	QZR 300	QZR 500	QZR 1000	QZR 2000	QZR 5000	QZR 10000
最大水分蒸发量/(kg/h)	5	25	50	100	150	200	300	500	1000	2000	5000	10000
塔径/m	0.8	1.6	2.0	2.4	2.7	3.0	3.3	4.5	5.0	6.0	8.0	10.0
雾化器直径/mm	50		120～150			150～180				210～240		
雾化器转速/(r/min)	25000		22000		18000			15000		12000	10000	

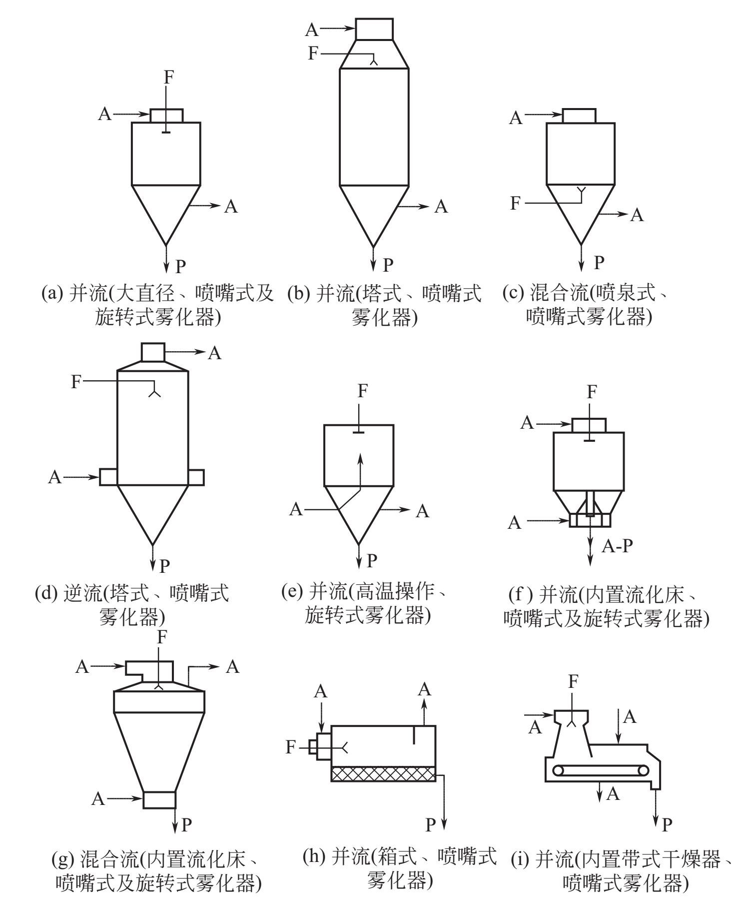
注：水分蒸发量与物料性质、固含量及热风进出口温度有关。

6.3.5.4　喷雾干燥技术在工业上的应用举例

前已述及，喷雾干燥技术在工业上的应用是非常广泛的，见参考文献［16，23］。这里只介绍几个典型产品，以体会喷雾干燥技术的具体应用方法。

常用的喷雾干燥塔的结构形式和气-固流动方式如图 6-107 所示[24]。典型产品的操作条件和适宜的流程及设备类型见表 6-22。表 6-22 中的符号规定如下：

OC	开式循环	IND	间接燃烧加热器
CC	闭路循环	BF	布袋过滤器
SCC	半闭路循环	CYC	旋风分离器
PN	压力喷嘴雾化器	EP	静电沉降器
R	旋转（轮式）雾化器	COND	冷凝器
TFN	气流喷嘴雾化器	WS	湿式洗涤器
D	直接燃烧加热器		



(a) 并流(大直径、喷嘴式及旋转式雾化器)　(b) 并流(塔式、喷嘴式雾化器)　(c) 混合流(喷泉式、喷嘴式雾化器)

(d) 逆流(塔式、喷嘴式雾化器)　(e) 并流(高温操作、旋转式雾化器)　(f) 并流(内置流化床、喷嘴式及旋转式雾化器)

(g) 混合流(内置流化床、喷嘴式及旋转式雾化器)　(h) 并流(箱式、喷嘴式雾化器)　(i) 并流(内置带式干燥器、喷嘴式雾化器)

图 6-107　常用的喷雾干燥塔的结构形式和气固流动方式

A—空气；F—料液；P—产品

表 6-22　典型产品的操作条件和适宜的流程及设备类型

产　　品	料液固含量/%	料液温度/℃	产品湿含量/%	干燥温度		适宜的流程及设备类型（见图 6-107）
				进口/℃	出口/℃	
ABS 树脂	30～50	15～25	0.5～1.0	130～180	70～90	(a)(b),R,PN,CC,CYC,BF,COND,IND
丙烯酸(酯)类树脂	40～48	10～25	0.5～1.0	250～300	90～95	(a),R,OC,BF,D
螺旋藻	10～15	10～20	5.0～7.0	150～220	90～100	(a),R,OC,BF/CYC+WS,D
氧化铝(凝胶)	8～12	10～20	4.0～5.0	450～600	100～150	(a),R,OC,BF,D
氮化铝	55～60	15～25	0.2～0.5	150～180	80～90	(a)+R/(c)+PN,CC,CYC,COND,IND
氧化铝	45～65	10～20	0.25～2.0	300～500	95～140	(a)+R/(c)+PN,OC,BF/CYC+WS,D/IND
硫酸铝	30～35	55～65	5.0～6.0	250～300	100～110	(a),R,OC,CYC,WS,D
重铀酸铵	50～60	10～20	1.0～2.0	250～400	110～125	(a),R,OC,BF/CYC+WS,D
抗生素	10～30	5～10	0.5～2.0	120～190	80～110	(a),PN/R/TFN,OC/CC,CYC,BF,IND
硫酸钡	45～60	10～20	0.5～1.0	300～375	100～110	(a),R,OC,CYC,WS,D
钛酸钡	40～60	10～20	0.3～0.5	250～350	110～125	(c),PN,OC,BF/CYC+WS,D/IND

续表

产　　品	料液固含量/%	料液温度/℃	产品湿含量/%	干燥温度		适宜的流程及设备类型（见图 6-107）
				进口/℃	出口/℃	
膨润土	18～20	15～20	1.5～2.0	400～550	125～130	(a),R,OC,BF,D
血浆	25～30	5～10	6.0～7.0	180～220	75～80	(a),R,OC,CYC,BF,IND/D
全血	15～20	5～20	8.0～12.0	200～250	85～100	(a),R,OC,BF,IND/D
催化剂(合成)	10～50	10～50	1.0～25	200～700	110～150	(a),(b),(c),(e),R/PN/TFN,OC,BF/CYC+WS,D
干(乳)酪	30～35	70～75	2.5～4.0	170～240	70～90	(a),(b),(f),(g),(i),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND
氧化铬	30～75	15～30	0.1～0.3	400～450	115～130	(a),(c),PN/R,OC,BF,D
硫酸铬	40～65	10～80	6.0～8.0	200～275	80～100	(a),R,OC,CYC,WS,D
椰奶	40～50	50～60	1.0～2,0	180～210	75～85	(b),(g),PN,OC,CYC,IND
咖啡萃取物	35～55	20～30	3.0～4.5	180～300	80～115	(b),(g),(i),PN,OC,CYC,D
咖啡代用品	30～50	10～20	2.0～3.0	220～250	85～115	(b),(g),PN,OC,CYC,D
咖啡增白剂	60～65	70～80	2.0～3.5	160～240	70～90	(a),(b),(f),(g),PN/R,OC,CYC,BF,IND
氯氧化铜	35～50	10～20	1.0～1.5	275～400	95～110	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND/D
洗涤剂(合成)	40～70	60～65	2.0～13	200～350	85～110	(d),(g),PN,OC,CYC,D
染料(有机)	20～45	10～40	1.0～6.0	120～450	60～140	(a),(b),(g),PN/R/TFN,OC/CC/SCC,BF/CYC+WS,COND,IND/D
鸡蛋(全部)	12～22	5～10	7.0～9.0	150～200	80～85	(a),R,OC,BF,IND
鸡蛋(清)	20～24	5～10	3.0～4.0	180～200	80～85	(a),(h),PN/R,OC,CYC,BF,IND
鸡蛋(黄)	40～42	5～10	3.0～4.0	180～200	80～90	(a),(h),PN/R,OC,CYC/BF,IND
电气陶瓷	60～70	15～20	0.5～1.0	450～550	90～100	(a),(c),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
酶类	20～40	10～20	2.0～5.0	100～180	50～100	(a),(g),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND
铁氧体	55～70	10～40	0.1～1.0	300～400	110～130	(a),(c),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
鱼蛋白水解	35～45	20～50	4.0～5.0	150～225	90～100	(a),(b),(g),PN/R,OC,CYC,WS,IND
调味品(天然的及合成的)	30～50	10～20	4.0～5.0	150～180	75～95	(a),(b),(g),PN/R/TFN,OC,BF/CYC+WS,IND
杀(真)菌剂	35～55	10～15	1.0～2.0	250～300	80～100	(a),(b),(c),(g),PN/R,OC/SCC,BF/CYC+WS,D
水解的明胶	40～50	55～80	3.0～8.0	200～250	90～105	(a),(b),(g),PN/R/TFN,OC/SCC,BF/CYC+WS,IND
石墨	15～20	10～15	0.2～0.5	400～500	100～120	(a)+R/(c)+PN,OC,BF,D
除草剂	45～50	10～15	2.0～4.0	140～250	75～110	(a),(b),(g),PN/R,OC/SCC,BF/CYC+WS,IND/D
婴儿食品	45～55	60～90	2.0～3.0	150～225	85～95	(a),(b),(f),(g),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
铁的螯合物	20～35	20～70	3.0～5.0	250～300	60～95	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
氧化铁	50～55	15～20	0.5～3.0	300～450	100～140	(a),(c),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D

续表

产　　品	料液固含量/%	料液温度/℃	产品湿含量/%	干燥温度		适宜的流程及设备类型（见图 6-107）
				进口/℃	出口/℃	
高岭土	50～65	15～40	1.0～3.0	400～600	90～125	(a),(c),(e),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
硅藻土	20～30	40～50	5.0～10	300～450	120～175	(a),(c),PN/R,OC,BF,D
铬酸铅	45～50	15～25	0.5～1.0	200～500	100～150	(a),(c),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
甘草萃取液	40～45	15～20	2.0～2.5	200～250	75～95	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CYC,D
氢氧化镁	30～35	5～15	1.0～1.5	300～400	90～110	(a),R,OC,BF,D
麦芽糖糊精	50～70	50～85	2.5～5.0	150～320	95～100	(a),(b),(f),(g),(h),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND/D
二氧化锰	40～45	10～20	2.0～2.5	300～350	130～160	(c),PN,OC,BF,D
硫酸锰	55～60	50～60	0.3～0.5	350～375	160～170	(c),PN,OC,CYC,WS,D
三聚氰胺-甲醛树脂	65～68	30～50	0.1～0.3	200～250	60～70	(a),(b),(g),PN/R,OC,CYC,IND
脱脂奶粉	47～52	60～70	3.5～4.0	175～240	75～95	(a),(b),(f),(g),(h),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
全脂奶粉	40～50	60～70	2.5～3.0	175～240	65～95	(a),(b),(f),(g),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
母液	45～50	45～50	2.5～3.0	175～185	85～95	(a),(b),(f),(g),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
菌丝体	10～20	15～20	4.0～6,0	130～500	75～140	(a),R,OC,SCC,BF,IND/D
氢氧化高镍	22～25	5～10	5.0～6.0	300～350	110～115	(a),R,OC,BF,D
光学增白剂	15～50	20～50	2.5～5.0	150～350	60～85	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF,D
木瓜蛋白酶萃取物	15～35	10～15	2.0～6.0	130～200	75～85	(a),PN/R/TFN,OC,CYC,BF,IND
植物萃取液	20～35	10～20	2.5～3.5	150～175	90～100	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CY+WS,D
氟化钾	35～40	60～70	0.2～1.0	450～550	150～170	(a),R,OC,CYC,WS,D
植物水解蛋白	20～50	15～60	2.0～3.0	180～250	90～110	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND
单细胞蛋白	15～25	10～20	4.0～10	200～550	100～130	(a),(b),PN/R,OC,BF/CYC+WS,D
药物	2～10	5～15	2.0～4.0	90～150	45～75	(a),PN/R/TFN,OC,CC,CYC,BF,COND,IND
聚乙酸乙烯	15～50	10～40	1.0～1.5	130～200	60～80	(a),(b),PN/R,OC,CYC,BF,IND
聚氯乙烯乳液	35～60	20～50	0.1～0.5	135～250	55～75	(a),(b),(g),PN/R/TFN,OC,BF,IND
无定形二氧化硅	15～25	20～30	4.0～6.0	500～750	120～130	(a),(e),R,PN,OC,BF/CYC+WS,D
(氧化)硅胶	12～20	10～40	6.0～8.0	400～750	120～140	(a),(e),R,OC,BF/CYC+WS,D
碳化硅	50～65	10～20	0.05～0.05	180～450	95～125	(a),(c),PN/R,OC,CC,CYC,BF,COND,IND/D
铝酸钠	50～55	90～95	0.2～0.5	300～350	150～170	(a),R,OC,CYC,WS,IND/D
铝硅酸钠	30～50	10～30	5.0～12	400～750	80～150	(a),(e),R,OC,BF,D

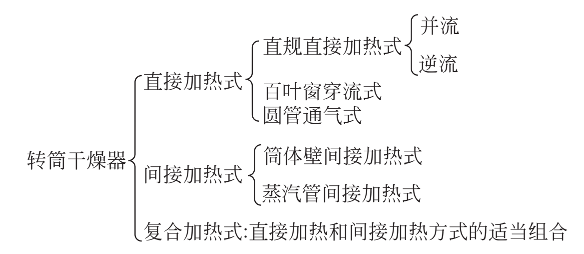
续表

产　　品	料液固含量/%	料液温度/℃	产品湿含量/%	干燥温度		适宜的流程及设备类型（见图6-107）
				进口/℃	出口/℃	
高硼酸钠	25～30	5～10	1.0～1.5	250～300	80～90	(a),(b),(g),PN/R,OC,CYC,BF,D
硅酸钠	30～40	50～65	17～19	150～500	115～125	(a),R,PN,OC,BF/CYC+WS,D
硫酸钠	25～50	20～50	0.1～0.5	450～550	130～170	(a)+R/(c)+PN,OC,BF/CYC+WS/D
山梨糖醇	65～70	50～80	0.5～1.5	120～180	60～95	(a),(g),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
分离出的大豆蛋白	12～17	70～80	2.0～5.0	175～250	85～100	(b),PN,OC,CYC,BF,D
大豆酱油混合物	35～40	80～95	2.5～3.0	150～200	80～95	(a),(b),(f),(g),PN/R,OC,CYC,BF,IND
滑石	55～85	15～20	0.2～1.5	300～350	115～125	(c),PN,OC,CYC,D
黏性的水（包括石灰水）	45～0	10～15	2.5～3.0	200～225	100～110	(a),R,OC,CYC,WS,D
碳酸锶	50～55	10～20	0.1～0.3	300～350	125～130	(c),RN,OC,CYC,WS,D
亚硫酸盐废液	45～55	50～95	5.0～9.0	220～290	100～110	(a),R,OC,CYC,BF,D
单宁萃取物	40～50	50～80	5.0～8.0	200～275	90～100	(a),R,OC,CYC,WS,IND/D
茶叶萃取物	30～40	20～30	2.5～5.0	180～250	90～105	(b),(g),PN,OC,CYC,IND/D
流动的瓦的黏土	55～70	15～20	5.0～7.0	450～550	90～1100	(a),(c),PN/R,OC,CYC,WS,D
二氧化钛	30～55	20～30	0,3～1.0	350～750	110～135	(a),(c),(e),PN/R,OC,BF,D
番茄糊状物	26～48	50～60	3.0～3.5	140～155	75～85	(a),(i),PN/R,OC,CYC,IND
碳化钨	70～75	20～25	0.1～0.3	160～180	90～95	(a)+R/(c)+PN,OC,CC,CYC,BF,COND,IND
尿素-甲醛树脂	45～55	65～75	2.0～5.0	150～250	70～90	(a),(g),PN/R,OC,BF,IND/D
合成的维生素	15～50	15～55	0.1～5.0	150～250	70～105	(a),(b),(g),PN/R,OC,CYC,BF,IND/D
乳清	40～60	20～50	2.5～5.0	180～250	80～95	(a),(b),(f),(g),(h),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
添加脂肪的乳清	50～55	20～40	2.5～3.0	180～240	80～95	(b),(f),(g),(i),PN/R,OC,CYC,BF,IND
乳清蛋白浓缩液	20～45	25～50	2.5～5.0	180～200	75～80	(b),(f),PN,OC,CYC,BF,IND
酵母水解物	55～60	60～65	2.5～3.5	180～200	85～90	(b),(g),PN,OC,CYC,BF,IND
酵母萃取物	35～40	30～40	2.0～2.5	130～180	90～100	(a),(b),(g),PN/R,OC,BF/CYC+WS,IND/D
酵母饲料	20～25	20～50	6.0～8.0	200～300	100～110	(a),R,OC,BF/CYC+WS,IND/D
氧化锌	65～80	10～20	0.3～0.5	350～450	120～160	(c),PN,OC,BF/CYC+WS,D
磷酸锌	45～50	15～20	0.3～0.5	400～600	110～130	(a),(e),R,OC,BF,D
硫酸锌	30～40	20～80	0.5～1.0	450～550	150～170	(a),(g),PN/R,OC,CYC,WS,D
氧化锆	60～65	10～20	0.5～1.0	250～600	120～140	(a)+R/(c)+PN,OC,BF,D

6.3.6 转筒干燥器

6.3.6.1 分类

转筒干燥器也称回转圆筒干燥器。它是一种大生产能力的连续式干燥器，是一种应用较广的干燥器之一。此类干燥器可作如下分类：



6.3.6.2 工作原理和特点

（1）工作原理

转筒干燥器的主体是一个与水平线略成倾角的回转圆筒，如图 6-108 所示，物料从转筒较高的一端加入，物料不断地被筒内的抄板翻动，如图 6-109 所示，物料在筒内与热载体接触，进行热量和质量交换，蒸发的水分进入热载体中被移走，物料经过圆筒后完成干燥，由较低一端排出。

（2）特点

① 适用于大量的连续粉粒体物料的干燥。对易黏结于器壁及抄板的物料，需部分返回干料才能操作。

② 易实现机械化、自动化。

③ 操作简单，成本低。

④ 可使用高温介质干燥。

⑤ 该装置体积大，占地面积大。

⑥ 该装置传动部件多，需经常检修。

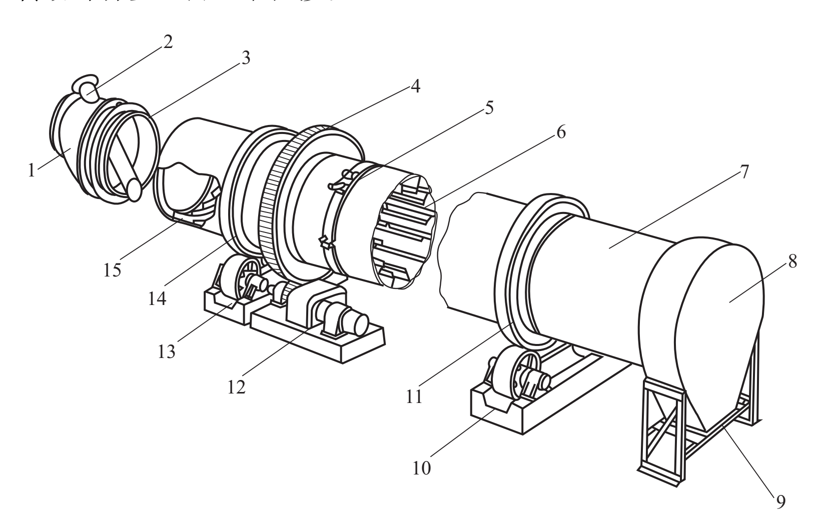


图 6-108　回转圆筒干燥器的结构

1—热风入口；2—进料斜槽；3—摩擦密封；4—带状齿轮；5—敲打装置；6—升举抄板；7—壳体；8—热风出口；9—物料出口；10—托轮；11—第二轮箍；12—驱动装置；13—托轮及调节装置；14—第一轮箍；15—螺旋抄板

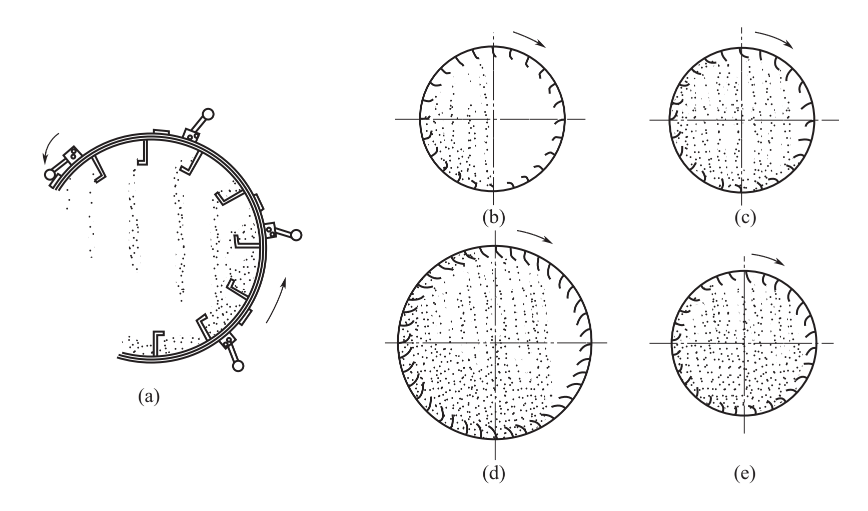


图 6-109　物料在抄板中间的运动状态

6.3.6.3　直接加热式转筒干燥器

（1）常规直接加热式

此种型式的结构简图，如图 6-108 所示。按照热风和物料的流动方向，可分为并流和逆流两种操作方式。

在并流操作中，热风和物料同方向流动，入口处的高温热风和最高湿含量的湿物料接触，物料处于表面蒸发阶段，物料表面大致保持湿球温度，有利于保护物料。适用于热敏性物料的干燥。

在逆流操作中，热风和物料流动方向相反，干燥后的物料与最高气温接触，产品含水较低，此种操作适用于非热敏性物料的干燥。此种操作热效率比较高。

表 6-23 和表 6-24 列出并流和逆流操作的实例。

表 6-23　常规直接加热并流转筒干燥器运转实例

物料种类	淀粉	粉状物料	有机粉体	复合肥料	煤	矿石
原料湿含量/%	74.3	72	40	15	25	30
产品湿含量/%	13.1	20	0.3	1.5	11	15
产品温度/℃	40	42	60	80	80	
燃料的种类	蒸汽	煤	蒸汽	煤气	煤、油	天然气
燃料消耗量/(kg/h)	260	156	80	135	300	
风量/(kg/h)	5000	8470	900	2260	10800	39000
入口空气温度/℃	135	165		950	500	600
产品产量/(kg/h)	243	466	30	6000	13500	10000
蒸发水量/(kg/h)	132	209		700	1690	2450
体积传热系数/[kW/(m^3·℃)]	0.12	0.197				0.136
填充率/%	7.9	6.3	37.5	3	15	
干燥时间/h		2.1	0.42	0.5	2～3	
转筒转速/(r/min)	3	4	0.25	3	3	4
回转所需功率/kW	3.73	3.73	3.73	55.9	22.4	22.4

续表

物料种类	淀粉	粉状物料	有机粉体	复合肥料	煤	矿石
干燥器直径/m	1.4	1.46	1.14	2.4	2.2	2
干燥器长度/m	11	12	12	25	17.5	20
安装倾斜度(高/长)	0	1/200	1/100	1/25	1/100	4/100
抄板数	24	24	8	4	12	12

表 6-24　常规直接加热逆流转筒干燥器运转实例

物料种类	砂糖	PVC	无机盐	复合肥料	水泥原料	黏土
原料湿含量/%	3.5	2.9	4	16	7	6.7
产品湿含量/%	0.05	0.2	0.1	2	0.5	1.5
产品温度/℃	40	35	72	100		75
燃料的种类	蒸汽	蒸汽	蒸汽	重油	煤	煤
燃料消耗量/(kg/h)	135		620	200		345
风量/(kg/h)	4300	2040	11000	10000	27500	14844
入口空气温度/℃	80	95	142	330	880	700
产品产量/(kg/h)	3500	780	3000	7500	70000	20000
蒸发水量/(kg/h)	122	19.8	120	1040	4900	1280
体积传热系数/[kW/(m^3·℃)]	0.29		0.07	0.209	0.129	
填充率/%	7		10	13.6		3.2
干燥时间/h	0.1	1～3	0.7	0.5		0.23
转筒转速/(r/min)	9	2.6	2.5	7	2.5	1.8
回转所需功率/kW	1.49	7.45	11.2	22.4	37.3	18.6
干燥器直径/m	1.16	1.8	1.8	1.7	2.6	2.4
干燥器长度/m	5.5	10	12	15	20	18.2
安装倾斜度(高/长)	0.046	3/100	0.035	0.02	6/100	0.05
抄板数	16	18	12	12	12	10

常规直接加热转筒干燥器的结构如图 6-108 所示，主要由筒体、抄板、轮箍和支承托轮、振打装置、驱动装置和两个端面密封等组成。筒内装有数个抄板，其主要作用是抄起物料并分散在筒中，如图 6-109 所示，物料与筒内流动的热空气充分接触而有利于干燥。抄板可协助将物料自圆筒的一端输送到另一端。抄板的型式很多，可根据物料的性质加以选择。图 6-110 示出抄板的各种结构，图中（a）为螺旋形抄板，一般放在进料端。图中（h）为翻动式抄板，抄板本身是活动的。抄板沿圆筒长度方向上可以是一种或几种型式的适当组合，如在进料端设置螺旋形导料抄板，中部设置升举式抄板，最后设置均布式抄板等。

抄板数量 n_0 与筒径 D 之比，即 $n_0/D=6\sim14$，抄板的高度为筒体内径的 1/12～1/8。

对于黏性物料，筒体外表面设置敲打装置［见图 6-109(a)］，使粘在筒壁上的物料振下来。

中国昆明某重型机器厂生产的转筒干燥器规格如表 6-25 所示。

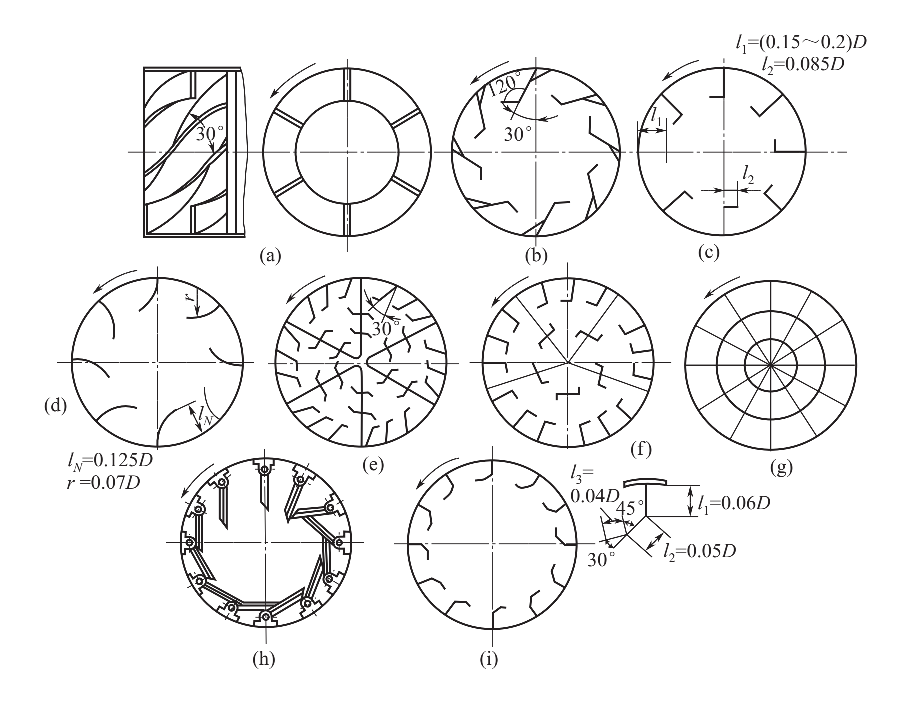


图 6-110　各种抄板结构示意图

表 6-25　昆明某重机厂转筒干燥器规格

规格 $D×L$ /m	直径/mm	长度/mm	容积/m³	转速 /(r/min)	斜度/%	电动机功率 /kW	总质量/t	型式
1×6	1000	6000	4.7	1.75～8		5.5	9.1	升举式直接加热型
1×8	1000	8000	6.3	1.75～8		5.5	9.6	
1×10	1000	10000	7.9	2～8		11	10.3	
1.2×6	1200	6000	6.8	2～7		11	9.6	
1.2×8	1200	8000	9	2～7		11	10.4	
1.2×10	1200	10000	11.3	2～7		11	11.2	
1.2×12	1200	12000	13.6	2～7	5	11	12	
1.5×8	1500	8000	14	2～6		15	15	
1.5×10	1500	10000	17.6	2～6		15	16.1	
1.5×12	1500	12000	21.2	2～6		18.5	17.2	
1.5×15	1500	15000	26.5	2～6		18.5	19	
1.8×10	1800	10000	26.5	2～6		18.5	21.8	
1.8×12	1800	12000	30.5	1.5～6		18.5	24.4	
2×18	2000	18000	56.6	2～3	2.6	22	44.1	
2.2×12	2200	12000	45.8	1.5～5		18.5	34.8	
2.2×14	2200	14000	53.2	1.5～5		22	37.9	
2.2×16	2200	16000	60.8	1.5～5		22	40	
2.2×18	2200	18000	68.4	1.5～5	5	22	42.1	
2.2×20	2200	20000	76	1.5～5		30	44.3	
2.2×22	2200	22000	83.6	1.5～5		30	46.4	
2.2×19.8	2200	19800	75.3	5		75	51	
2.4×18	2400	18000	83	1.5～5	4	45	57.6	
2.5×25	2500	25000	122.7	3.2	2.3	55	95.8	
2.8×20	2800	20000	123.2	4	5.2	132	99.2	
3.4×24.5	3400	24500	222.5	2.8～5	3.1	200	157.6	
3.5×20	3500	20000	192	3.4	3	132	125	
4.5×35.1	4500	35100	534.4	3.2	3.5	630		
1×8	1000	8000	4.46	1.3～5	1.5	5.5	9.14	间接加热型
1.5×15	1500	15000	11.71	2～6	3	7.5	20.6	
2×20	2000	20000	55.72	2～6	3	22	42.6	

(2) 百叶窗穿流式

此型干燥器由两层圆筒组成，里面一层是制成百叶窗的锥形圆筒，如图 6-111 所示。热空气首先进入两层圆筒的间隙，然后经百叶窗进入内筒后，再穿过物料层，经过热交换，废气经出口排出。物料随百叶窗的转动和热空气的推动，由进口流动到出口。

此型干燥器，由于气体穿过物料层，床层不断翻动，使气-固之间传热、传质更加均匀。此种型式的物料填充率约在 13%～30%，使用的热风温度 100～300℃，干燥器内热风速度为 0.5～1.5m/s，其直径在 0.8～3.6m，长度 2.5～11m，最大水分蒸发量 5500kg/h。

如果需要冷却干燥后的产品，防止结块或回收显热，可在干燥器后部设置冷却段，如图 6-112 所示。百叶窗穿流式干燥器，与常规回转干燥器相比，生产能力为其 1.5 倍，热效率达 30%～70%。此种设备有很大的局限性，即只能处理粗颗粒物料。若以圆筒体积为标准，其体积给热系数约为 350～1700W/km³。表 6-26 列出其应用举例。

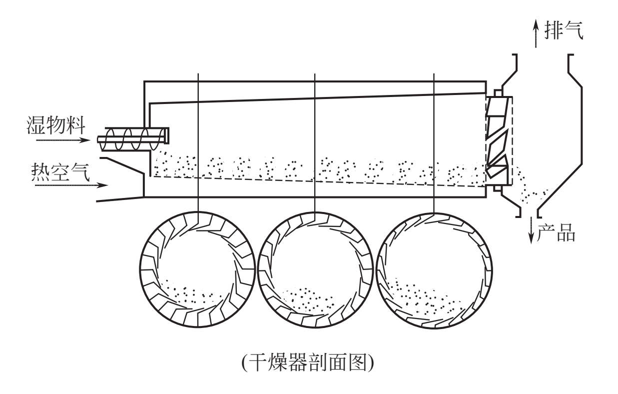


图 6-111 百叶窗穿流式操作

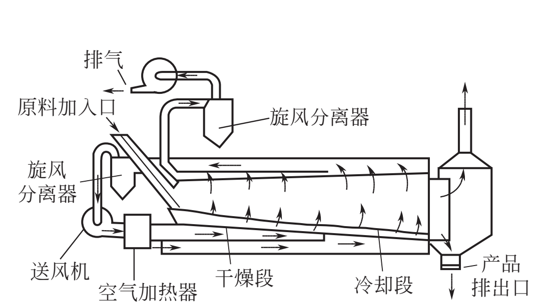


图 6-112 带冷却段的穿流式干燥器

表 6-26 穿流回转干燥器运转实例

项　　目	塑料薄片	焦炭	压扁大豆	颗粒状糖	狗饲料	维生素麦乳精	火柴棒	高分子凝集剂
处理量/(kg/h)	1200	7000	450	5000	2000(产品)	1000(产品)	300(产品)	220(产品)
干燥前含水率(干基)/%	0.5	22	12	1.7	31.6	66.7	122	270
干燥后含水率(干基)/%	0.02	2.5	2.5	0.05	7.5	22	5.3	12.4
物料粒径/mm	4×4×4	10	—	0.38	5	破碎粒	2×2×50	凝胶破碎物
物料堆积密度/(kg/m³)	0.6	0.5	—	0.8	0.7	0.7	0.4	0.7
热风温度/℃	170	280	60	100	150	120	120	100～120
干燥时间/min	120	20	20	6	10	33	18	70～300
干燥器尺寸								
直径/mm	2100	2600	1500	1700	960	960	960	960
长度/mm	8000	8000	4000	4000	12000	9000	9000	1200
筒体回转数/(r/min)	1.67	0.8～3.2	1.1～4.4	1.2～4.8	1.2～4.8	1.2～4.8	1.2～4.8	1.2～4.8
驱动马达/kW	11	11	11	3.7	3.7	1.5	1.5	3.7
叶片型式	一般型	一般型	一般型	一般型	三角形型	三角形型	三角形型	三角形型

(3) 圆管通气式[25]

此型干燥器的热空气，首先从端部进入不随筒体转动的中心管，如图 6-113 所示，然后从埋在料层中的若干个支管中高速喷出，与物料充分接触。物料自进口至出口的移动过程中，始终处在转筒的底部，形成一个稳定的料层，减少粉尘飞扬。由于气体的搅动，内部不必设置抄板。各支管是沿中心管长度方向上均匀分布，并主要集中于下部，保证了热风与物料的有效接

触，强化了传热传质过程。

圆管通气式的体积传热系数约是常规式的 2 倍，转筒的圆周速度约为常规式的 1/2。在相同生产能力下，干燥筒体的长度仅为常规式的 1/2。常规式与圆管通气式的比较，见表 6-27。

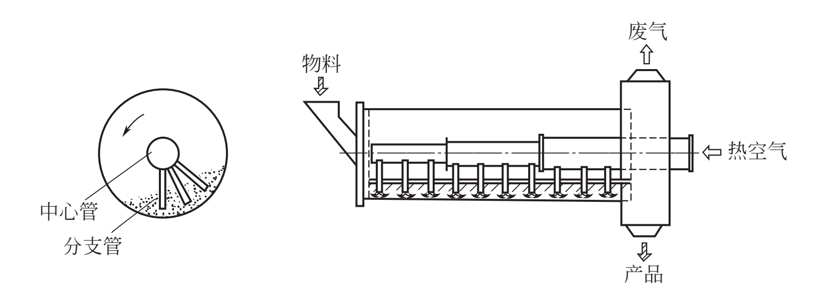


图 6-113　圆管通气式干燥机

表 6-27　常规式转筒干燥器与圆管通气式转筒干燥器性能比较

干燥器的类型	常规式转筒干燥器	圆管通气式转筒干燥器	干燥器的类型	常规式转筒干燥器	圆管通气式转筒干燥器
空气流动方式	平行流动	穿过流动	干燥速率	1	2
体积传热系数/[kW/(m³·℃)]	0.175～0.23	0.36～1.75		1	1/2
干燥时间	长	短	处理量(对于同样尺寸干燥器)	1	2
填充率/%	10～20	15～25	颗粒磨损	多	少
转筒转数/(r/min)	1	1/2	粉尘量	大	小

6.3.6.4　间接加热式

间接加热式即热载体不直接和被干燥物料接触，干燥所需的全部热量是经过壁的热传导传递给物料的。

(1) 筒体壁间接加热式

此种干燥器的热空气和物料的流动方向如图 6-114 所示。图中 (a) 为干燥管砌在炉内，烟道气首先进入回转筒外壁的环状空间，加热回转圆筒；然后通过连接管进入转筒内的中心管，加热筒内物料。图中 (b) 是烟道气首先进入中心管，加热筒内物料；然后烟道气再从环状空气返回，加热筒体外壁。这种结构的优点是减少粉尘夹带量和节省能量。

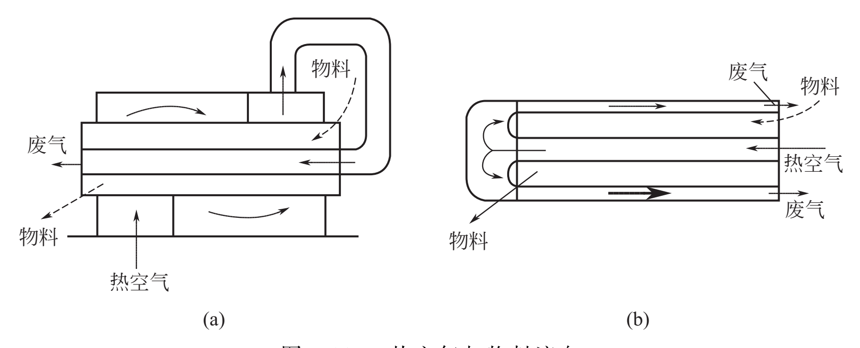


图 6-114　热空气与物料流向

为了及时排除从物料中蒸发出来的水蒸气，可以用风机适当地鼓入少量空气（此空气比直接加热式用量要少得多）。

筒体壁间接加热式转筒干燥器应用实例如表 6-28 所示。

表 6-28　间接加热转筒干燥机运转实例

物料种类	硫铵	有机结晶物	焦炭	沥青土
原料湿含量/%	1.5	16	12～14	6
产品湿含量/%	0.1	0.2	1～2	1
产品温度/℃	70～80	120	120	90
燃料的种类	废热利用	电加热	煤气	煤
燃料消耗量/(kg/h)		27kW	950m^3/h	100
风量/(kg/h)	12200		28500	6000
入口空气温度/℃	170		670	800
产品产量/(kg/h)	10500	72	14000	9000
蒸发水量/(kg/h)		11.7	1500	450
体积传热系数/[kW/(m^3·℃)]	0.083		0.09	0.02
填充率/%	15	4	23	21
干燥时间/h	0.15	0.3	0.5	0
转筒转速/(r/min)	2.7	6	3.5	2
回转所需功率/kW		5.6	22.4	206
干燥器直径/m	2	0.5	2.2,0.9	2
干燥器长度/m	12	4.9	18	12
安装倾斜度(高/长)	1/12	0	1/25	4.35
抄板数		6	0.8	61

(2) 蒸汽管间接加热式

见本章传导干燥器部分。

6.3.6.5　复合加热式

此种干燥器的结构特点是带有中央内管的转筒，如图 6-115 所示。热风先进入中央内管，以热传导方式，将热量传给筒外的物料，然后热风再从筒外流过，与物料逆流流动，以对流的方式，热风和物料直接换热，由于是传导和对流传热的组合，故称复合加热式。这种结构的特点是热利用率高。

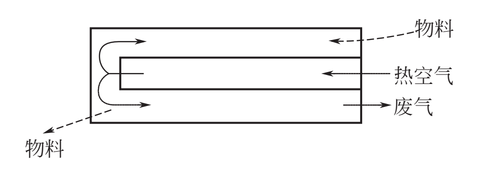


图 6-115　复合加热式热风和物料流向

复合加热式转筒干燥器的应用实例示出在表 6-29 上。

表 6-29　复合加热式转筒干燥器运转实例

物料种类	磷肥	煤	焦炭	沥青炭	调合黏土	黏土
原料湿含量/%	5.3	10	12～14	6	7	6.7
产品湿含量/%	0.1	0.2	1～2	1	0.5	1.5

续表

物料种类	磷肥	煤	焦炭	沥青炭	调合黏土	黏土
产品温度/℃	80		120	90		75
燃料的种类	煤		煤气	煤	煤	煤
燃料消耗量/(kg/h)	160		$950m^3/h$	100		345
风量/(kg/h)	6500		28500	6000	27500	14844
入口空气温度/℃	650	770	670	800	880	700
产品处理量/(kg/h)	12000	10000	14000	9000	70000	20000
蒸发水量/(kg/h)	640	980	1500	450	4900	1280
体积传热系数/[kW/(m³·℃)]	0.108		0.09	0.02	0.129	
填充率/%	7.8		23	21		3.2
干燥时间/h	0.3		0.5	0.3		0.23
转筒转速/(r/min)	4	2	3.5	2	2.5	1.8
回转所需功率/kW	14.9	22.4	22.4	20.1	37.3	18.6
干燥器直径(外/内)/m	2/0.84	2.1/0.85	2.2/0.9	2.4	2.6	2.4
干燥器长度/m	10	16	18	16	20	18.2
安装倾斜度(高/长)	1/20	5/100	1/25	4.3/100	6/100	0.05
抄板数(内筒外/外筒内)	8/16	/12	0.8	6/12	12	10

6.3.6.6 常规直接加热式转筒干燥器的设计参数[26]

（1）筒体直径

筒体直径用下式计算

$$V_g = u(1-\phi)\frac{\pi}{4}D^2 \tag{6-39}$$

式中 V_g——干燥空气用量（由物料衡算获得），m^3/s；

u——操作气体速度，一般经验值 2～3m/s，为了防止物料被气流夹带太多，气速要小于颗粒的沉降速度，细颗粒要小于 0.5～1m/s；

ϕ——填充系数，与抄板型式及出口挡料圈的高度有关，一般 ϕ=0.1～0.25，计算时可先选择一个经验值，以后再验算；

D——筒体内径，m。

（2）筒体体积及长度

用蒸发强度 U_W 计算筒体体积为

$$V = \frac{W}{U_W} \tag{6-40}$$

式中 V——筒体体积，m^3；

W——水分蒸发量，kg/h；

U_W——转筒的蒸发强度，$kg/(m^3 \cdot h)$，表示单位时间单位体积的水分蒸发量，通过实验测得。

部分物料的实验数据列于表 6-30。

表 6-30 部分物料的蒸发强度 U_W 的实验数据[27]

物料名称	w_1/%	w_2/%	t_1/℃	t_2/℃	粒子大小/mm	U_W/[kg/(m^3·h)]	备 注
磷酸盐	6.0	0.5	600	100	—	45～60	平行流动,上升叶片式
氯化钡	5.6	1.2	109	—	—	1.0～2.0	平行流动,上升叶片式
硝酸磷酸钾	—	约 1	220	105	0.5～4	10	上升叶片式和扇形
氟化铝	48～50	3～5.5	750	220～250	—	18	平行流动
页岩	38	12	500～600	100	0～40	45～60	平行流动,上升叶片式
石灰石	10～15	1.5	1000	80	0～15	45～65	对流，上升叶片式
锰矿	15.0	2.0	120	60	2.5	12	分配式
硅藻土	40	15	550	120	—	50～60	分配式
磁矿	6.0	0.5	730	—	0～50	65	上升叶片式
粒状过磷酸钙	14～15	3	550～750	110～120	1～4	60～80	并流,升举尾部格子抄板
硝酸磷肥	5.5～6.5	1	170～180	85	1～4	6	并流,升举式抄板
磷酸铵	6	1	290	95	1～4	18	并流,升举式抄板
沉淀磷酸钙	38	4	550～700	120～130	0.35	35	并流,升举式抄板
钙镁磷肥	6～7	<0.5	550～600	110	1～2	20	并流,升举式抄板
重过磷酸钙	16～18	2.5～3.0	500～600	120	1～4	40	并流,格子式抄板
磷酸二铵	3～4	1	200	90	1～4	20	并流,升举式抄板
磷矿石	14～6	<1	500～750	100	—	45～65	并流,升举式抄板
安福粉	8～12	1.5	350	90	1～4	20	并流,升举式抄板
磷酸硝磷肥	35	3	160～170	80	1～4	13～15	并流,升举式抄板(喷浆造粒)
硝酸铵	25	1	290	90	1～4	18	并流,升举式抄板(喷浆造粒)
氮磷钾复肥	30	1	270	90	1～4	20	并流,升举式抄板(喷浆造粒)
氮磷复肥	20	1	220～270	—	—	18	并流,升举式抄板(喷浆造粒)
氮磷钾复肥	20～24	1	220～250	100～110	—	15～18	并流,升举式抄板(喷浆造粒)
硫铁矿	10～12	1～3	270～350	95～100	—	20～30	—
煤	9	0.6	800～1000	60	—	32～40	升举式抄板
食盐	4～6	0.2	150～200	—	—	7.2	并流,升举式抄板
硫酸铵	3.5	0.4	82	—	—	4～5	并流,升举式抄板
砂	4.3～7.7	0.05	840	100	—	80～88	分格式抄板
普通黏土	22	5	600～700	81～100	—	50～60	升举式抄板
亚硝酸钠	4	1.5	100	50	0.1 以下	2～3	并流,升举式抄板[26]

由 $V=\frac{\pi}{4}D^2L_D$ 中求得筒体长度 L_D。一般长径比范围为 $L_D/D=4$～12。

(3) 筒体转速 n

筒体转速 $n=2$～8r/min。也可粗略地按下式估算

$$n=\frac{4}{\sqrt{D}}\sim\frac{8}{\sqrt{D}},\ \mathrm{r/min}$$

(4) 转筒倾角 θ

转筒与水平线间有一微小的倾角 θ，该 θ 角可使物料由进口端移向出口端。$\theta=0°\sim8°$。对长筒取小值，对短筒取大值。

上述四个参数确定之后，要分别校核下列各项。

(1) 物料在筒内的停留时间 τ_R 要大于物料的干燥时间 τ_D

① 物料的干燥时间可用下式计算

$$\tau_D=\frac{120\phi\rho_b(w_1-w_2)}{U_W[200-(w_1+w_2)]} \tag{6-41}$$

式中　τ_D——物料干燥所需时间，min；

ϕ——填充系数；

U_W——蒸发强度，可查表 6-30；

ρ_b——堆积密度，kg/m^3；

w_1，w_2——物料干燥前、后的湿含量（湿基），%。

② 物料的停留时间可用下式计算

$$\tau_R = mK\frac{L_D}{Dn\tan\theta} \tag{6-42}$$

式中　τ_R——物料在筒内的停留时间，min；

m——抄板系数，决定抄板的型式，见表 6-31；

K——流向系数，决定于物料与空气的流动方向，见表 6-31。

其它符号同前。

核算结果，若 $\tau_R > \tau_D$，则满足设计要求。否则，要调整参数（降低转速或减小 θ），重新计算，直至满足要求。

（2）转筒圆周速度的校核

圆周速度按下式计算

$$v = \frac{\pi Dn}{60}, \text{ m/s}$$

圆周速度 $v < 1$m/s（有资料推荐，$v = 0.25 \sim 0.5$m/s）。若 $v > 1$m/s，可改变转速 n。改变 n 时，要注意 τ_R 与 τ_D 的关系。

表 6-31　抄板系数 m 和流向系数 K 值①

抄板型式	m	K	
		并流	逆流
升举式	0.5	0.7(重物料)	1.5(重物料)
扇形	1.0	0～0.7	1.0～2.0
联合式	0.75	0.2(轻物料)	2.0(轻物料)

① 此表适用填充系数 $\phi = 0.1 \sim 0.15$。

（3）填充系数的校核

填充系数 ϕ 用下式计算

$$\phi = \frac{V_M}{V}\tau_R \tag{6-43}$$

式中　V_M——加料量，m^3/min。

若 ϕ 值过大，说明转筒尺寸过小，不能适应所规定的加料速率，适当调整转筒尺寸。

（4）生产能力的校核

按下式校验生产能力

$$G = \frac{\pi}{4}D^2 L_D \phi \rho_b \frac{60}{\tau_R}, \text{ kg/h} \tag{6-44}$$

若校验值不能达到设计值时，要调整参数，重新进行上述计算。

【例 6-4】　设计一转筒干燥器，确定干燥器的主要工艺尺寸。已知条件如下：用转筒干燥器干燥亚硝酸钠，产品产量 $G_2 = 1010$kg/h，湿料含水 $w_1 = 4.5\%$，产品含水 $w_2 = 2.5\%$（均

为湿基)。热空气进口温度 $t_1=100℃$，出口温度 $t_2=55℃$，湿物料进口温度 $t_{M_1}=30℃$，出口温度 $t_{M_2}=45℃$。物料堆积密度 $\rho_b=665\text{kg/m}^3$，干物料比热容 $c_M=0.984\text{kJ/(kg·℃)}$。筒内直接接触传热，并流操作。颗粒平均直径 $d_p=0.1\text{mm}$。

解 本例题采用蒸发强度法来计算转筒的工艺尺寸。蒸发强度是一个经验值，按表 6-30 或其它书刊查取。

(1) 水分蒸发量 W

$$W=G_2\frac{w_1-w_2}{100-w_1}=1010\frac{4.5-2.5}{100-4.5}\text{kg/h}=21.2\text{kg/h}$$

(2) 投料量

$$G=W+G_2=(21.2+1010)\text{kg/h}=1031.2\text{kg/h}$$

(3) 空气用量估算（此项计算，同例题 6-1 的方法相同，此处不再详细说明）

① 物料升温所需热量

$$q_M=\frac{G_2c_M(t_{M_2}-t_{M_1})}{W}=\frac{1010\times0.984\times(45-30)}{21.2}\text{kJ/kg}=703.2\text{kJ/kg}$$

② 干燥器散热损失。按绝热干燥过程所需热量的 30%估算。环境空气温度 $t_0=20℃$，相对湿度 $\varphi_0=70\%$时，由图 6-1 上查得 $x_0=0.0105\text{kg/kg}$，$I_0=46.9\text{kJ/kg}$。$t_1=100℃$时，$I_1=127.3\text{kJ/kg}$。$t_2=55℃$的等 I 过程的空气湿度 $x'_2=0.026\text{kg/kg}$。故蒸发每千克水所需的热量为

$$q_0=\frac{I_1-I_0}{x'_2-x_0}=\frac{127.3-46.9}{0.026-0.0105}\text{kJ/kg}=1556\text{kJ/kg}$$

热损失取 q_0 的 30%，则

$$q_1=q_0\times30\%=1556\times30\%\text{kJ/kg}=466.8\text{kJ/kg}$$

③ 干空气用量。因为

$$\frac{I_1-I_2}{x_2-x_1}=\frac{I-I_1}{x-x_1}=-\sum q_+t_{M_1}=-(466.8+703.2)+4.187\times30=1044.39$$

已知 $I_1=127.3$，$x_1=x_0=0.0105$，任取一值 $x=0.025$，则对应于 $x=0.025$ 的 I 值为

$$I=I_1-1044.39\times(x-x_0)=[127.3-1044.39\times(0.025-0.0105)]\text{kJ/kg}=112.16\text{kJ/kg}$$

根据上述数据，可从图 6-1 上查得 $x_2=0.023$。故干空气用量

$$L=\frac{W}{x_2-x_1}=\frac{21.2}{0.023-0.0105}\text{kg/h}=1696\text{kg/h}$$

④ 湿空气体积。按平均温度 $t=(100+55)/2=77.5℃$及平均湿含量 $x=(0.023+0.0105)/2=0.01675$ 计算湿空气比容为

$$v_g=\left(\frac{1}{29}\times22.4+\frac{0.01675}{18}\times22.4\right)\times\frac{273+77.5}{273}\text{m}^3/\text{kg}=1.018\text{m}^3/\text{kg}$$

湿空气体积为 $V_g=1696\times1.018=1726.5\text{m}^3/\text{h}=0.48\text{m}^3/\text{s}$

⑤ 筒体内径 D。筒体内径 D 按式(6-39) 计算。先估算颗粒的沉降速度 U_t

$$U_t\approx4\sqrt{d_p\rho_b}=4\sqrt{\frac{0.1}{1000}\times665}\text{m/s}=1.032\text{m/s}$$

选用操作速度 $u=0.5\text{m/s}$ 计算筒体直径，选用填充系数中 $\varphi=0.12$，则

$$D=\sqrt{\frac{V_g}{u(1-\varphi)\pi/4}}=\sqrt{\frac{0.48}{0.5\times(1-0.12)\pi/4}}\text{m}=1.178\text{m}$$

按表 6-25 的标准，选取 $D=1.2\mathrm{m}$。

⑥ 筒体体积及长度。用式(6-40) 计算筒体体积。按表 6-30 选取蒸发强度 $U_W=2.9\mathrm{kg/(m^3 \cdot h)}$，则筒体体积为

$$V=\frac{W}{U_W}=\frac{21.2}{2.9}\mathrm{m^3}=7.3\mathrm{m^3}$$

按表 6-25 的标准，选取长度 $L_D=8\mathrm{m}$。此时长径比 $L_D/D=8/1.2=6.67$，符合要求。

⑦ 筒体转速 n。按照标准，此型号的转速在 $2\sim7\mathrm{r/min}$。今选用 $n=5\mathrm{r/min}$。

⑧ 转筒轴线倾角。转筒轴线与水平线间有一微小的倾角，与停留时间有关。今选用 $\theta=0.7°$。

下面要进行主要参数的校核。

(1) 物料在筒内的停留时间 τ_R 要大于物料的干燥时间 τ_D。

① 物料的干燥时间用式(6-41) 计算

$$\tau_D=\frac{120\varphi\rho_b(w_1-w_2)}{U_W[200-(w_1+w_2)]}=\frac{120\times0.12\times665\times(4.5-2.5)}{2.9[200-(4.5+2.5)]}=34.2\mathrm{min}$$

② 物料的停留时间用式(6-42) 计算

$$\tau_R=mK\ \frac{L_D}{Dn\tan\theta}=0.5\times0.7\times\frac{8}{1.2\times5\times\tan0.7}\mathrm{min}=38.3\mathrm{min}$$

$\tau_R>\tau_D$ 符合要求。

(2) 校核转筒的圆周速度

圆周速度为

$v=\frac{\pi Dn}{60}=\frac{\pi\times1.2\times5}{60}\mathrm{m/s}=0.314\mathrm{m/s}<1\mathrm{m/s}$，符合要求。

(3) 校核填充系数

填充系数按式(6-43) 计算

$\varphi=\frac{V_M}{V}\cdot\tau_R=\frac{1031.2/(60\times665)}{\frac{\pi}{4}(1.2)^2\times8}\times38.3=0.109<0.25$，符合要求。

(4) 校核生产能力

按式(6-44) 进行校核，即

$$G=\frac{\pi}{4}D^2L_D\varphi\rho_b\frac{60}{\tau_R}=\frac{\pi}{4}\times(1.2)^2\times8\times0.12\times665\times\frac{60}{38.3}\mathrm{kg/h}$$

$=1130.5\mathrm{kg/h}>1010\mathrm{kg/h}$，符合要求。

关于结构设计方面，请查阅文献 [27]。

6.4 传导传热干燥器

6.4.1 真空耙式干燥器

真空耙式干燥器，在化学工业中应用得最多，约占干燥器总数的 40％～50％。由于干燥器内抽真空，特别适用于热敏性物料及有机蒸气回收的干燥操作。

真空耙式干燥器具有下列优点：结构简单（如图 6-116 所示），操作方便；容易更换物料品种，适用于多品种、小批量生产；应用范围广，可回收有机溶剂；热效率高，约为 70％～80％，蒸汽耗量少。缺点是干燥时间长，产量低；出料时，粉尘易飞扬。

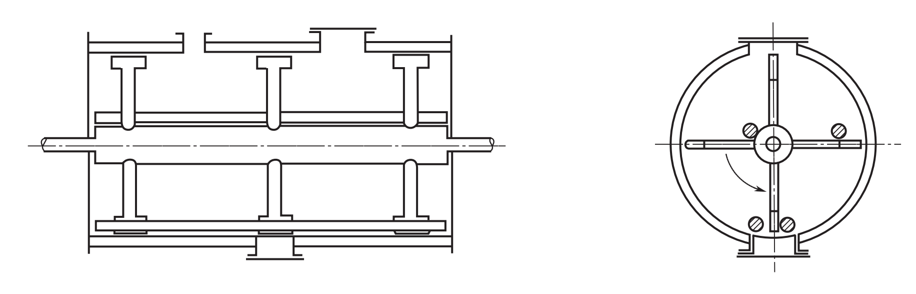


图 6-116　真空耙式干燥器结构

真空耙式干燥器的设计参数如下：操作真空度一般在 53～93kPa；轴转速为 4～10r/min；填充率为 30%～80%；加热蒸汽压力为 0.1～0.3MPa，蒸汽消耗量为 1.3～1.8kg/kg（产品）。

我国山东省某真空技术研究所生产的 ZGP 系列真空耙式干燥机性能如表 6-32 所示。

表 6-32　ZGP 系列真空耙式干燥机性能

型　号	有效容积/L	干燥室内温度范围/℃	耙齿转数×功率/[(r/min)×kW]	加热蒸汽压力/MPa	配真空泵型号
ZGP-100	100	30～90	(5～10)×1.1	≤0.6	2SK-1.5,SK-1.5
ZGP-500	500	30～90	(5～10)×3	≤0.6	2SK-3,SK-3
ZGP-1000	1000	30～90	(5～10)×5.5	≤0.6	2SK-3,SK-6
ZGP-2000	2000	30～90	(5～10)×7.5	≤0.6	2SK-6,SK-6
ZGP-3000	3000	30～90	(5～10)×11	≤0.6	2SK-6,SK-6
ZGP-4000	4000	30～90	(5～10)×15	≤0.6	2SK-6,SK-6

6.4.2　双锥回转真空干燥机

双锥回转真空干燥机，在医药工业中，已获得广泛的应用，由于是真空操作，特别适用于热敏性物料的干燥。该型装置的结构如图 6-117 所示。此种装置直径为 600～2600mm，转速 3～12r/min，蒸发强度约为 4～5kgH_2O/(h·m^2加热面积)。此装置回收有机溶剂很方便。

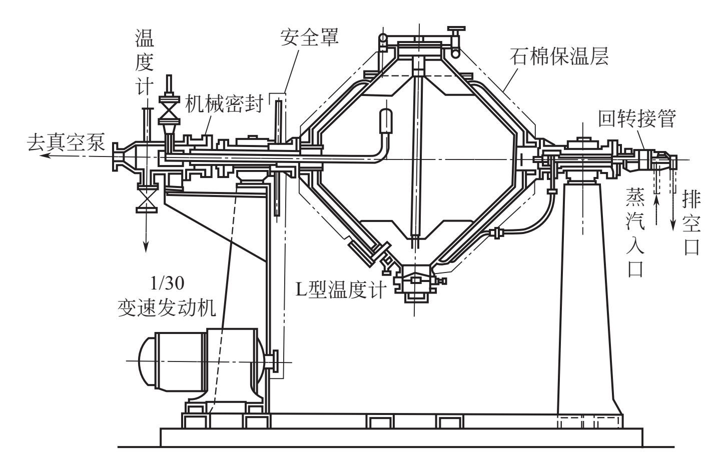


图 6-117　双锥回转真空干燥机结构

6.4.3　滚筒干燥器

6.4.3.1　分类

按滚筒数量可分类为单滚筒、双滚筒及多滚筒。

按操作压力可分类为常压操作及真空操作。

按滚筒的布膜方式可分类为浸液式、喷溅式、对滚筒间隙调节式及铺辊式等。

6.4.3.2　操作原理

现以双滚筒为例，简述操作原理，如图6-118所示。料液通过间隙，附着在滚筒外表面上，滚筒内表面被水蒸气加热，以热传导方式将热量传递给料液薄层，ⒶⒷ为沸腾区，ⒷⒸ为干燥区，到达Ⓒ点，干燥完毕，被刮刀刮下，接着又是一个循环。

6.4.3.3　工艺流程

真空滚筒干燥工艺流程[28]，如图6-119所示。这是一个比较完整的流程，考虑到粉尘排放的净化处理和产品的输送与包装，整个干燥系统是密闭的，操作环境较好。

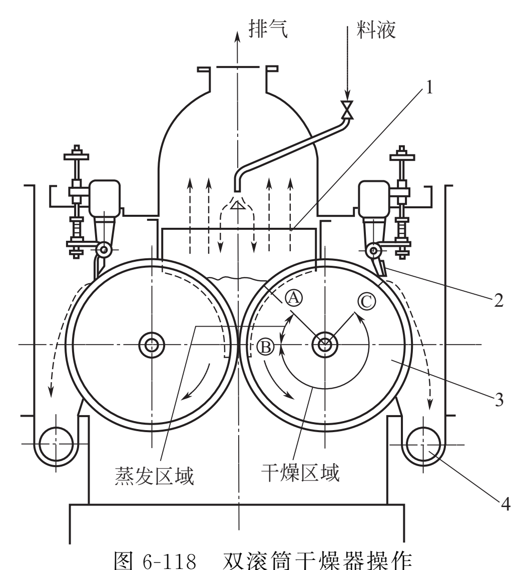


图6-118　双滚筒干燥器操作

1—堰板；2—刮刀；3—滚筒；4—产品输送器

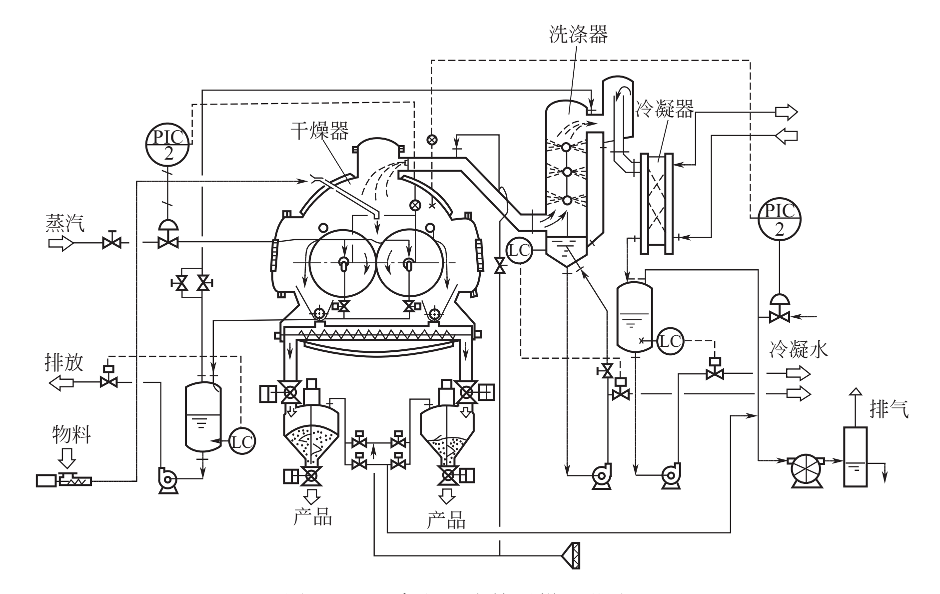


图6-119　真空双滚筒干燥工艺流程

6.4.3.4　设计参数

滚筒干燥器具有以下优点：热效率较高，可达70%～80%；动力消耗少，蒸发每千克水所需热量为0.02～0.05kW；停留时间短，可干燥热敏性物料；适应性强；操作容易。缺点是单台传热面积小，生产能力低；结构较复杂，加工精度高。

滚筒干燥器的设计参数：

① 滚筒的尺寸关系：其长径比 $L_D/D=1\sim2$，单滚筒 $D=0.6\sim1.6\text{m}$，双滚筒 $D=0.5\sim1.0\text{m}$。

② 转速为2～10r/min。

③ 蒸发强度，以蒸发水计为30～70kg $H_2O/(h \cdot m^2$ 加热面积)，表6-33示出蒸发强度数据[27]。

表 6-33　滚筒干燥器的蒸发强度参考数据表

物料名称	料液形态	操作条件				料液初湿度/%	产品终湿度/%	干物产量/[kg/(h·m²)]	蒸发强度/[kg/(h·m²)]
		滚筒型式	转速/(r/min)	筒内蒸汽压力/MPa	筒外环境压力				
硫化青	浆状	单滚筒	2～3	0.～0.45	常压	60～70	5～7		30～40
硫化元	浆状	单滚筒	1～2	0.～0.45	常压	60～70	5		30～40
苯甲酸钠	溶液	单滚筒	2～3	0.2～0.3	常压	40	1～2		15～20
三盐基硫酸铝	溶液	单滚筒	2～3	0.4	常压	70	3～5		40～50
拉开粉	悬浮液	单滚筒	3	0.35～0.4	常压	50～60	3～4		15～20
醋酸钙	溶液	单滚筒		0.4～0.5	常压	68～71	48～50		90～115
酵母	浆状	单滚筒	4～5	0.3～0.5	常压	87	10		15～35
硫酸铜	溶液	单滚筒	10	0.4～0.45	常压	58	0.5		14.3
全乳	溶液	单滚筒	26	0.34	常压	43	4		11.1
脱脂乳	溶液	单滚筒	24	0.28	常压	50	4		14.2
淀粉	浆状	单滚筒	12	0.60	常压	60～70	6		21～26.2
动物胶	溶液	单滚筒	12	0.50	常压	55	4.8		11.9
乳清	溶液	单滚筒	16	0.40	常压	45	4.3		7.4～8.8
丹宁萃取液	溶液	单滚筒		0.3	真空度 720mmHg	35	7.4		13.5
染料直接黑	浆状	单滚筒		0.1	真空度 480mmHg	61	37		37.4
染料酸性黑	浆状	单滚筒		0.1	真空度 520mmHg	67	6		34
染料普鲁士蓝	浆状	单滚筒		0.1	真空度 600mmHg	75～80	25		50～60
牛奶	溶液	单滚筒		0.1	真空度 600mmHg	91～92	5～6		50～60
磺酸钠	溶液	双滚筒	8.5	0.44	常压	53.6	6.4	37.8	38.5
Na_2SO_4	溶液	双滚筒	7	0.40	常压	76.0	0.06	15.0	47.7
Na_3PO_4	溶液	双滚筒	9	0.63	常压	57.0	0.9	40.1	53.1
$NaCH_2COOH$	溶液	双滚筒	3	0.50	常压	39.5	0.44	7.4	4.4
$NaCH_2COOH$	溶液	双滚筒	8	0.47	常压	40.5	10.03	25.2	11.6
$NaCH_2COOH$	溶液	双滚筒	8	0.47	常压	63.5	9.53	15.9	23.3
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	5	0.35	常压	48.5	5.47	18.0	15.0
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	4	0.35	常压	48.0	8.06	6.4	4.9
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	2.5	0.17	常压	59.5	5.26	7.5	10.0
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	1.8	0.385	常压	59.5	4.93	11.3	15.0
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	4.8	0.37	常压	59.5	5.35	18.4	24.1
$Cr_2(SO_4)_3$	溶液	单滚筒	5.8	0.37	常压	59.5	4.57	16.4	22.0
植物胶	溶液	单滚筒	6～7	0.14～0.21	常压	60～70	10～12	5～7.8	6.1～15
亚砷酸钙	溶液	单滚筒	3～4	0.31～0.35	常压	75～77	0.5～1.0	10～14.7	29～47
$CaCO_3$	溶液	单滚筒	2～3	0.32	常压	70	0.5	7.3～14.7	17～34
白色矿物颜料	浆状	单滚筒			真空度 600mmHg	55	6		15～20
酵母	浆状	单滚筒	4～5	1	真空度 600mmHg	88	7		37.5

如果为泥状、糊状及高浓度液体，在鼓上的附着力的大小是控制因素，此时，可用 5～10kg 产品/(m^2·h) 作为概算值的标准。无机物的泥浆，可用 10～30kg 产品/(m^2·h)概算。

④ 物料在筒上的厚度为 0.2～2mm。

⑤ 物料在筒上的停留时间 τ 为

$$\tau=\frac{\phi_c\times 60}{360n} \tag{6-45}$$

式中 τ——停留时间，s；

ϕ_c——有效干燥面的弧面角（见图 6-120）；

n——转速，r/min。

⑥ 总传热系数 $K=58$～$400\mathrm{W/(m^2\cdot K)}$。

图 6-120 ϕ_c的范围

6.4.4 振动流动干燥机

6.4.4.1 分类和操作原理

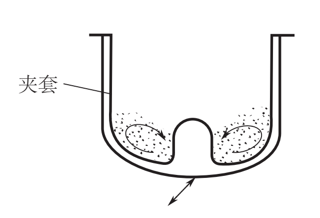
（1）分类[29]

此型干燥机，按照器内操作压力可分为真空操作和常压操作，多数为真空操作。

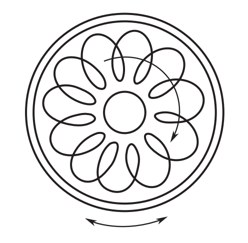
按照干燥器筒体的形状，可分为立式（VU 型）和卧式（VH 型）两种（见图 6-121，图 6-122），在卧式中，又出现新的分支——VHS 型（泥浆型），VHC 型（连续型）等。

（2）操作原理

在立式圆筒下部的侧面装有两台振动电机，在斜上方，设置椭圆形状的振动方式。在器壁面上，粉粒体向上运动，如图 6-121 所示，然后向中心部位滑落下来。就粉体总体来说，作着沿圆周方向回转的复合运动。

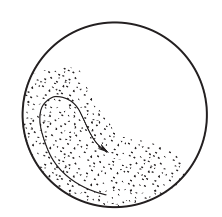


(a) 从侧面看到的振动方向



(b) 由上往下看到的振动方向

图 6-121 立式（VU 型）振动流动干燥机的颗粒运动状态



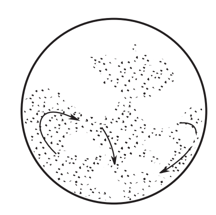


图 6-122 卧式振动流动干燥机的颗粒运动状态

卧式圆筒在振动源作用下，粉粒体沿圆周方向作圆运动，如图 6-122 所示。粒子粗的真密度大的粉粒体，随同壁面作同心圆运动，而粒子细的真密度小的粉粒体，被小气泡夹带，被上方的气体捕获下来。在下方，聚集的气泡，也向上方喷出。由下部喷出的载体气体，也是相同的流动现象。

无论立式或卧式圆筒，设计参数是相同的，振动数为 1200～1500c/min（每分钟的次数），振幅为 3mm 左右。

（3）主要特点

① 利用振动作为粉体运动的手段，粉体的破坏小；

② 由于传热传质效果好，粉体局部过热少，干燥的不均匀性小；

③ 干燥后的粉粒体，因振动容易排出；

④ 结构简单，清洗容易；

⑤ 回收有机溶剂方便；

⑥ 能够放入粉碎用惰性球，干燥、粉碎可同时进行；

⑦ 所需动力较少。

与双锥回转真空干燥机比较，具有明显的优越性，总传热系数为其 2 倍，如表 6-34 所示。

表 6-34　振动流动干燥机和双锥回转真空干燥机的比较[29]

比　较　项　目	振动流动干燥机	双锥回转真空干燥机
水分(质量)/%	39.5～1.8	37.6～1.8
时间/h	1.5	2.9
热源	水蒸气,120℃	水蒸气,120℃
原料投入/kg	8.7	7
操作压力/mmHg	45	35
有效传热面积/m^2	0.28	0.23
总传热系数/[kJ/(m^2·h·℃)]	264	125

6.4.4.2　应用

因该型装置省能，近期又有新发展。作为应用技术，已开发出亚微米粒子的干燥。为了推广和开发此型干燥器，下面简介两种新的应用装置。

(1) 泥浆料液的振动流动装置 (VHS)

此型装置是在 VH 型内部，加入作为粉碎用的氧化铝球，铁球芯外面涂上树脂等惰性媒体。这样，在一个设备内，既干燥又粉碎。在粉体出口端，设置专门设计的狭缝结构，将粉体和媒体分开。其流程如图 6-123 所示。

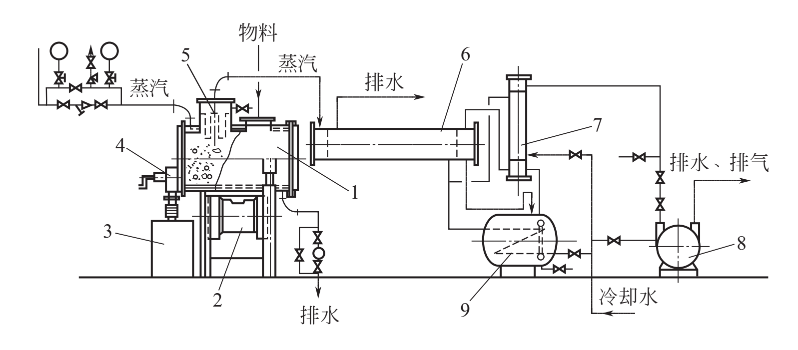


图 6-123　VHS 型干燥工艺流程

1—干燥器；2—振动电机；3—产品储罐；4—出料狭缝和阀；5—袋式过滤器；
6—冷凝器；7—带状冷凝器；8—水环真空泵，9—蛇管储罐

(2) 连续式振动流动干燥装置 (VHC)

该型是在 VH 基础上，延长筒体，变成连续操作，构成 VHC 型。此型的特征是水平方向的推进力小，粉粒体的运动近似于活塞流。粉粒体的停留时间，可用进料量来调节，这又是一个优点。其干燥流程见图 6-124。

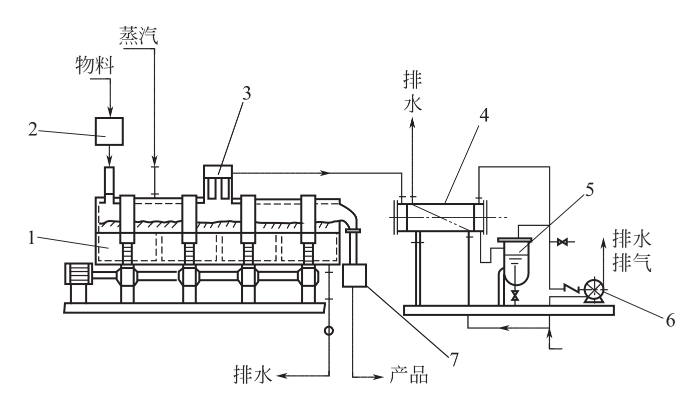


图 6-124 VHC 型干燥工艺流程

1—干燥器；2—定量加料器；3—袋式过滤器；4—冷凝器；5—储罐；6—真空泵；7—出料器

中国辽宁省某公司生产的真空振动流动干燥机规格如下：ZW-30，ZW-100，ZW-200，ZW-400，ZW-700，ZW-950，ZW-1250，ZW-1600。

真空振动流动干燥机工业上的操作实例如表 6-35 所示。

表 6-35 真空振动流动干燥机工业操作实例[29]

物料名称(溶剂名称)	树脂(甲醇)	染料(苯)	氧化铝(水)	金属粉(水)
原料投料量/kg	13	1270	1200	1200
原料含水率(D.B.)/%	62.9	43	28	20
产品含水率(D.B.)/%	0.95	0.1	0.03	0.05
原料粒径/μm	100	微粉	9	70～80
原料密度/(kg/m^3)	480	850	2400	3000
干燥时间/h	3.25	8.0	10.0	3.6
干燥器型号	VH25	VH110	VH160	VH75
全容积/m^3	0.032	2.09	1.9	0.66
直径/m	ϕ0.25	ϕ1.1	ϕ1.6	ϕ0.75
长度/m	0.5	2.2	0.8	1.5
物料填充率/%	90	72	31	60
有效传热面积/m^2	0.39	6.0	3.3	2.5
夹套内热源	温水	蒸汽	蒸汽	蒸汽
蒸汽压力/MPa		0.3	0.3	0.3
热载体入口温度/℃	55	132	132	132
操作真空度/mmHg	22～60	30～50	400	80～310
振动参数				
振动数/(c/min)	1500	1500	1200	1500
振幅/mm	3	3	3	3
功率/kW	0.6	11.0	3.0×2	5.5
真空装置型式	水环式真空泵	水环式真空泵	水环式真空泵	水环式真空泵
排气量/(m^3/min)	0.5	1.25	1.25	1.25
功率/kW	1.5	3.7	3.7	3.7

中国山东淄博某真空技术研究所生产的 JTZ 型振动干燥机的技术特性如表 6-36 所示。

表 6-36 JTZ 型振动干燥机的技术特性

工作频率/Hz	工作振幅/mm	振动方向角	电动机功率/kW	振动力/kN	长/mm	宽/mm	高/mm			
							五层	六层	七层	八层
1.6	1～3	45°～75°	1.5×2	20×2	1580	1580	2430	2610	2790	2970

6.4.5 旋转管束干燥机

6.4.5.1 结构及操作原理

旋转管束干燥机的关键结构是旋转的管束，管内通入热载体（水蒸气、热水等），加热管束埋在物料中，管束内的热量，以热传导的方式，通过管壁传给物料。由于管束的不断旋转，既搅拌了物料又使传热表面不断更新，物料被加热，湿分被蒸发，干燥后的物料，由出料口排出，见图 6-125。在管束外设置直立刮板和斜形刮板。直立刮板的主要功能是铲起较湿物料，加速其流动。斜形刮板是按螺旋线布置的，其主要作用是推动物料前进。物料被这两种刮板不断铲起又放下，散落在管束表面，物料经过反复穿越管束，变成均匀的干燥产品。

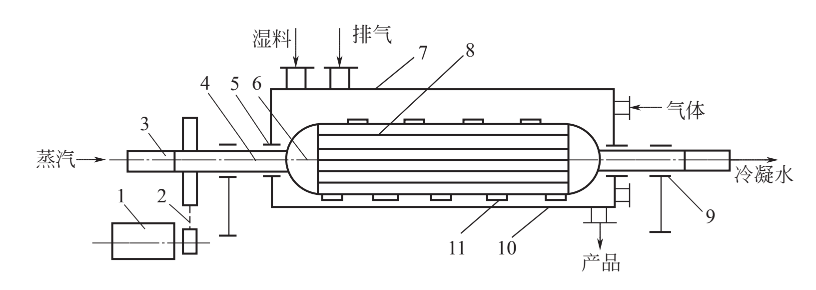


图 6-125　旋转管束干燥机结构

1—电机减速机；2—链传动；3—旋转接头；4—空心轴；5—轴封；6—封头；7—机盖；8—管束；9—轴承架；10—机体；11—刮板

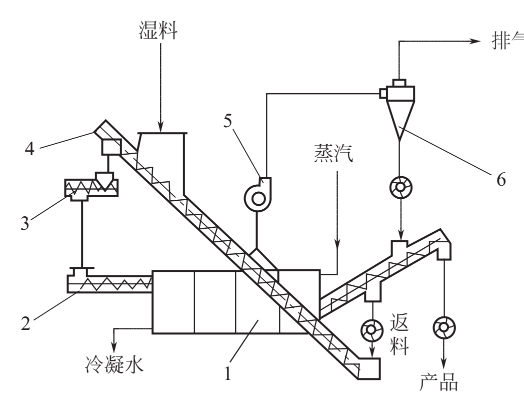


图 6-126　酒糟干燥工艺流程

1—管束干燥器；2—定量加料器；3—混合器；4—提升机；5—排风机；6—旋风分离器

此型干燥器的总传热系数为 32～71W/(m^2·K)，干燥强度为 2.5～4.8kgH_2O/(m^2·h)，为防止物料被空气过量夹带，控制物料表面风速为 0.1m/s 左右，转速 9～10r/min。

6.4.5.2 干燥工艺流程

此型干燥器，热利用率可达 80%～90%，正在各行业推广，据报道，中国淀粉厂此型干燥机总数约达 300～400 台[30]，还在继续发展之中。它已广泛应用于轻工、化工、食品、粮食、饲料等行业的松散物料的干燥。其干燥流程大致相仿。图 6-126 示出的是酒糟干燥的流程。此流程的特点是有返料系统，干燥后的小部分产品与湿料混合后再进入干燥器，预防湿料黏结在管束上。

中国辽宁省某股份有限公司生产的旋转管束干燥机规格如下：GHR-40，GHR-80，GHR-100，GHR-150，GHR-180，GHR-210，GHR-250，GHR-300，GHR-350，GHR-400，GHR-475，GHR-525，GHR-600，GHR-700。

关于桨叶式、圆盘式、真空冷冻干燥机本章从略，如需要请查阅下述参考文献资料。

桨叶式方面：潘永康，王喜忠，刘相东主编. 现代干燥技术. 第二版. 北京：化学工业出版社，2006：200～219.

圆盘式方面：王惠良. 化工装备技术，1986，No.3：8～14.

王兰生，赵晋平. 化工设备设计，1995，No.4：17～21；1996，No. 4：20～24.

冷冻干燥方面：徐成海等主编. 真空干燥. 北京：化学工业出版社，2004：167～317.

史伟勤主编. 冷冻干燥技术. 北京：中国劳动社会保障出版社，2006.

6.4.6 蒸汽管间接加热式回转圆筒干燥机

此种型式与前面讨论的转筒干燥器的原理是相同的，其主要差别有两点：①在干燥器内设置 2～4 排蒸汽加热管，物料干燥所需热量由这些加热管供给，这些加热管也起抄板的作用，如图 6-127 所示；②干燥器内的热空气或热惰性气体用量很少，主要是带走湿分。

这种型式的热载体的进出口结构比较复杂，要在筒体转动情况下，热载体既不外泄又要畅通，这一技术已经解决。图 6-128 示出蒸汽管束断面图和管束与蒸汽、冷凝水管的连接方式的结构图。

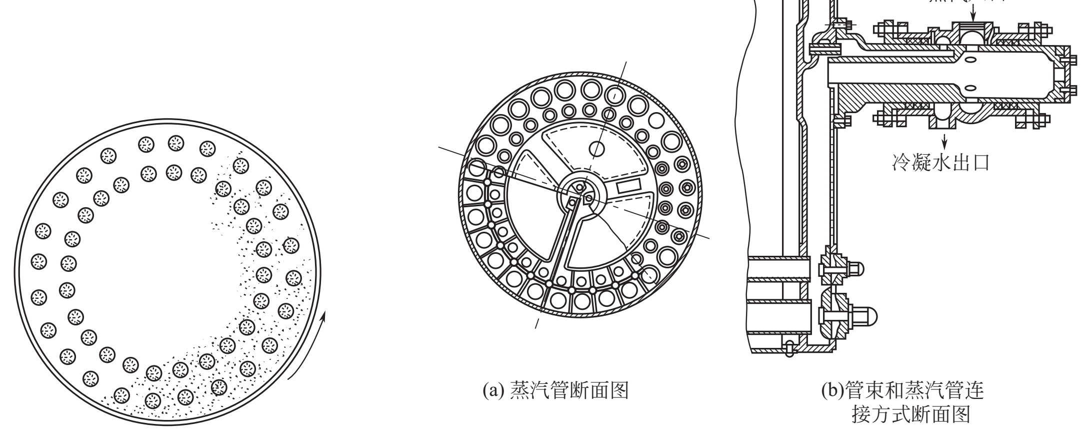


图 6-127 物料在水蒸气加热管断面上的运动状态

图 6-128 蒸汽管断面图和连接方式断面

蒸汽管间接加热式的优点是热效率高达 80%～90%，总传热系数为 40～120W/(K・m^2加热面积)。单位容积的生产能力约为直接加热式转筒的 3 倍。

此型干燥机分为敞开式和密闭式两类。密闭式主要用于易燃易爆、有毒气体的场合。密闭式采用氮气作为载湿体以移走湿分，氮气在系统内循环使用。

图 6-129 示出此型干燥机的结构图。表 6-37 示出应用实例。

表 6-37 蒸汽管间接加热式回转圆筒干燥机运转实例

物料种类	含水率/%		产品量/(kg/h)	干燥器尺寸/m		传热面积/m^2	蒸汽压力/MPa	加热温度/℃	转速/(r/min)
	原料	产品		直径	长度				
三聚氰胺	11.1	0.1	910	0.965	9	45	0.046	110	6
聚烯烃	43	0.1	1800	3.05	15	619	温水	90	2.5
氯乙烯	25	0.1	5000	2.44	20	585	温水	85	3
ABC 树脂	15	1	230	1.37	6	55	温水	80	5
季戊四醇	14.9	0.1	1200	1.37	10.5	84	0.2	132	5
氢氧化铝	13.6	0.1	3200	1.83	10.5	170	0.5	158	4
碳酸氢钠粉末	25	0.1	12500	1.83	20	510	1	183	4
大豆渣	18	15	15300	1.83	18	288	0.08	116	4.6
玉米酱	132.5	6.4	990	1.83	20	322	0.6	164	4
剩余的污泥	900	37	155	1.37	15	150	1	183	5

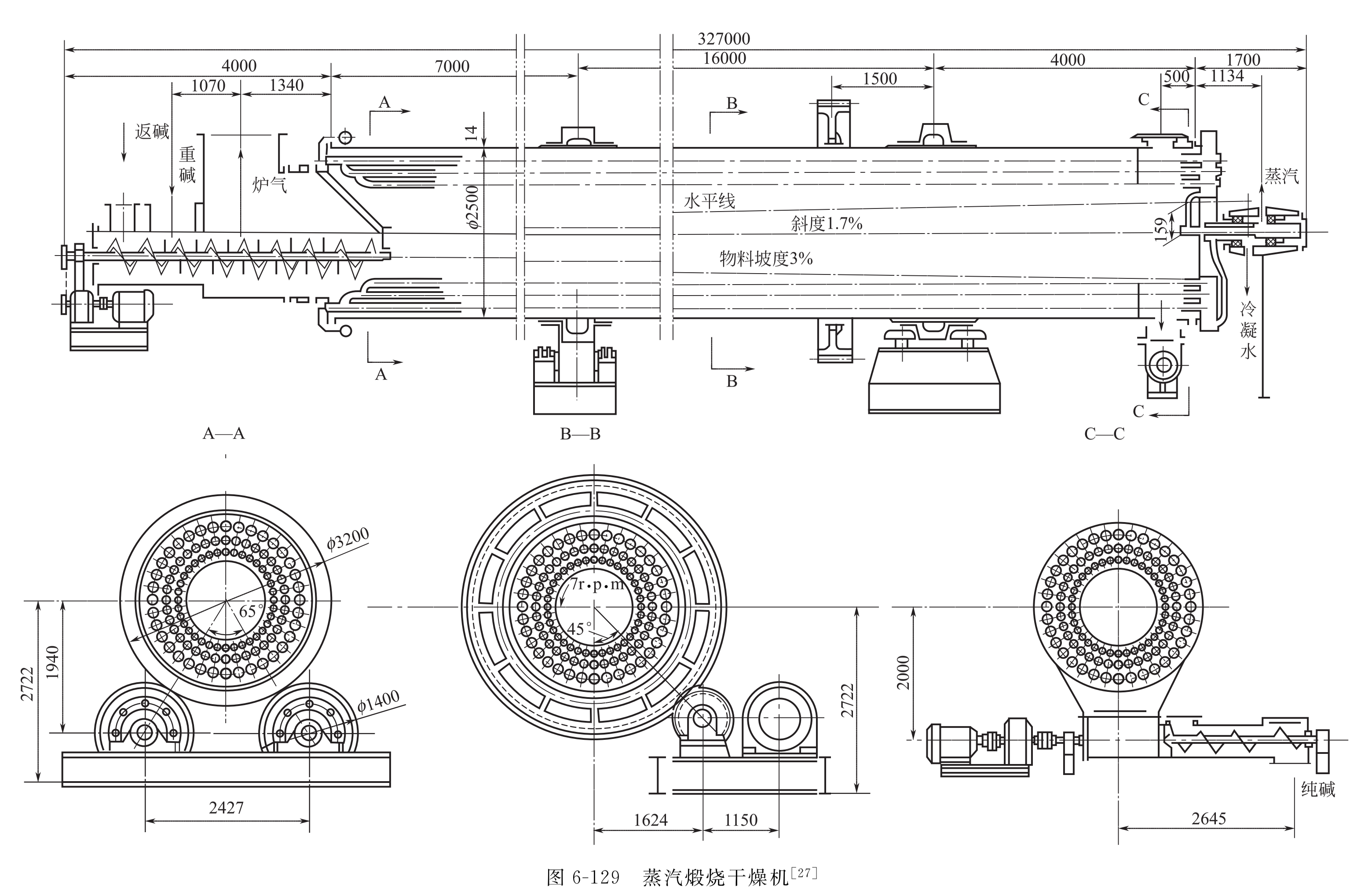


图 6-129　蒸汽煅烧干燥机[27]

主要技术特性：蒸汽压力 3MPa；传热面积 665m²；转速 7r/min；

生产能力 480t/d（重碱水分<20%）

6.5 红外线干燥和微波干燥

6.5.1 红外线干燥

6.5.1.1 红外线干燥的基本原理和特点

红外线又称红外辐射，它与可见光一样，都是电磁波，其区别仅是波长的不同，图 6-130 是按波长进行分类的各种电磁波的情况。由图 6-130 可见，红外线波长范围为 0.75～1000μm，介于可见光和微波之间。工业上一般将波长为 0.75～2.5μm 的波段称为近红外，将波长为 2.5～1000μm 的波段称为远红外。因辐射线穿透物体的深度（即透热深度）约等于波长，而远红外线比近红外线波长长，故远红外线干燥比近红外线干燥好。

红外线干燥是利用红外线辐射器产生的电磁波，以光的速度直线传播到达被干燥的物料，当红外线的发射频率和被干燥物料中分子运动的固有频率（即红外线的发射波长和被干燥物料的吸收波长）相匹配时，引起物料中的分子强烈振动，在物料的内部发生激烈摩擦产生热而达到干燥的目的。

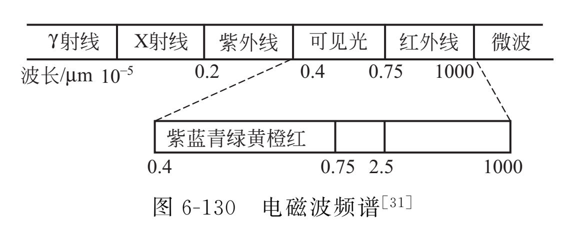


图 6-130 电磁波频谱[31]

红外线干燥具有干燥速度快、热效率高、设备体积小、设备费用低、辐射元件结构简单和干燥产品质量好等优点。

6.5.1.2 红外线干燥器的组成和应用

红外线干燥器主要由辐射器、加热装置、反射集光装置和温度控制装置等组成。其主要设备为发射红外线的辐射器，它主要由热源（或发热体）和涂层等构成，其形式多种多样，如管状、灯状和板状等。工业用红外线热源的性能如表 6-38 所示。

表 6-38 工业用红外线热源的性能[5]

红外线源			热源温度一般范围/K	最大/K	能量最大处的波长/μm	功率/kW
电辐射器	无套辐射器	石墨或二次石墨	2300～2800	3500	1.2	最高到 1.2×10^3
		金属丝				
		钨	1900～2200	2700	1.2	$1\sim4\times10^5$
		钼	1600～2000	2000	0.9	$1\sim2\times10^5$
	加套辐射器	亮灯泡	1900～2500	2500	1.3	最高到 20
		石英灯管	1900～2500	2800	1.0	30～400
		白炽灯	2100～3400	3400	1.5～2.5	20～40
		板式辐射器	700～1200	1200	4.0～9.0	4～14
		在陶瓷管中的镍铬丝	400～700	1300	3.0～4.0	10～20
		在金属管中的镍铬丝	810～900	1200	2.7～3.1	11～70
		氙弧灯	5000～10000	10000	0.8～1.1	最高到 50
		钨弧灯	3200～4000	7000	0.72	最高到 1400
气体加热辐射	火焰燃烧	直接火焰：				
		Bunsen，Tedu 或 Mecker 燃烧器	500～1600	1800	2.8～4.3	20～30
		非直接火焰：				
		陶瓷元件	600～800	1500	4.0	50～60
		金属元件	300～900	1000	3.6	20～30
	无火焰燃烧	具有内部燃烧的加热多孔板	350～850	1200	4.0	40～90
		具有外部燃烧的加热多孔板	1000～1700	2000	1.5～2.0	160～2400

图 6-131 为粒状物料的红外线输送带式干燥器的示意图。在上面辐射器的照射下，物料在输送带上被干燥，通入的气体作为载湿体带走湿分。红外线干燥广泛地应用于各种物料的干燥，特别是薄层物料的干燥，如表 6-39 所示。

表 6-39　红外线干燥的应用简例[1]

1. 涂饰工业	家用电器，如电冰箱、洗衣机、电风扇、缝纫机。交通工具，如自行车、摩托车、汽车、火车皮以及它们的一些零部件的表面涂饰涂料的干燥固化。包装容器，防腐涂料的烘干
2. 轻纺工业	
纺织业	棉纱脱水、人造纤维织物热定型及织物拉幅烘干、羽绒生产过程中的连续烘干，涤纶切片
塑料业	注塑过程加热、原料树脂的干燥、泡沫皮革的硬化、各种乳胶、糊状树脂的脱水硬化加工、各种胶带的粘接剂的干燥、涤纶-绵纶混纺带坯及热成型水管的烘干
造纸业	特种纸张的涂覆、上色、胶化、上光、印花墙纸等的干燥，瓦楞纸烘干，油毡生产线的原纸烘干
烟草加工及火柴生产过程中的烘烤	
制革和制鞋业	染色及本色皮革、毛皮等的干燥，胶膜活化，聚氯乙烯鞋底的熔接，合成材料成型前的增塑
食品加工业	茶叶、干菜及各种水果的脱水干燥，面包、饼干的烘烤，食品保温加热，罐头内层涂漆烤干，果脯、方糖烘烤，酒的陈化，花生、瓜子、板栗、大米等无砂红外炒熟
工艺美术	绢花烘干，漆器烘干，瓷漆干燥
3. 农副业	粮食烘干，季节性很强的农副产品（如黄花菜、香菇、木耳等）的烘干，竹制品除囊虫害，雏鸡孵化保温，牧草干制，蔬菜种子干燥
4. 木材工业	木质装饰板的印刷，板类树脂加工，木材的干燥，木制家具的涂饰烘烤，胶合板单板干燥，地板块干燥
5. 机电工业	电键绝缘漆烘烤，高压电器涂料烘烤镀锌，地道及隧道内电机烘干去潮，荧光粉烘干，砂芯（型）的干燥，电焊条烘干，金属热处理及熔炼
6. 化学工业	试剂干燥，合成橡胶热处理，聚合材料加热，硅酸铝纤维脱水
7. 公路建设	渣油（沥青）熔化
8. 建材业	玻璃纤维毡干燥，绝缘薄膜干燥，玻璃纤维窗纱干燥等
9. 医疗卫生	中草药、人参、鹿茸的干燥，婴儿保暖床，灭菌消毒，玻璃仪器退火，各种红外理疗仪，红外健身器
10. 取暖	工厂大型车间取暖、人造环境取暖、舞台取暖、家庭取暖
11. 红外陶瓷粉	保健内衣、保健服、床上保健用品、各种保健纺织品

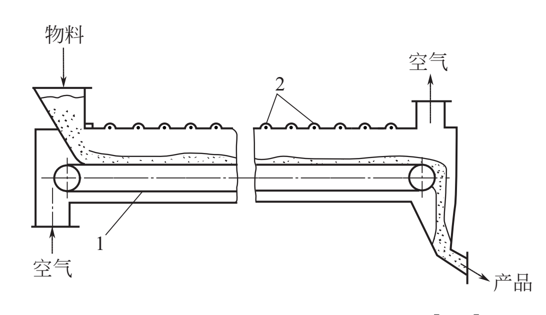


图 6-131　红外线输送带式干燥器[5,31]

1—传送带；2—辐射器

6.5.2　微波干燥

6.5.2.1　微波干燥的基本原理

微波干燥是利用微波在快速变化的高频电磁场中与物质分子相互作用而被吸收后产生的热效应，把微波产生的电磁能直接转化为介质的热能，从而达到干燥的目的。这种干燥方法，利用了极性液体的特性，如水和含盐液体在交流电磁场中，使离子和分子偶极子产生与电场方向变化相适应的摆动，产生摩擦热，使湿分蒸发。微波干燥的频率一般在 300MHz 以上，工业上采用的微波加热专用频率如表 6-40 所示，常用的频率为 915MHz 和 2450MHz。

表 6-40　微波加热专用频率[31]

频率/MHz	波段	中心波长/m	频率/MHz	波段	中心波长/m
890～940	L	0.330	5725～5875	C	0.052
2400～2500	S	0.122	22000～22250	K	0.008

6.5.2.2 微波干燥的特点和应用

微波干燥不仅适用于含水物料，也适用于许多含有有机溶剂、无机盐类的物料。目前微波干燥技术已成功地应用在医药、食品、纺织、皮革、印染、橡胶、农业和电子等领域。微波干燥的主要特点[17,22]如下。

① 干燥速度快 因微波能深入物料内部，而不是依靠物料本身的热传导，因此，只需常规干燥方法（对流传热干燥和传导传热干燥方法）时间的 1%～10%就能完成整个干燥过程。

② 热效率高 由于热量直接来自物料内部，热损失小，热效率可达 80%。

③ 干燥产品质量好 由于微波干燥是从物料内部加热干燥，而且有自动平衡性能，加热干燥均匀，不会出现外焦内不干的现象，产品质量好。

④ 具有选择性 微波干燥与物料的性质有密切关系，介电常数高的介质容易用微波来加热干燥。

此外，微波干燥还具有设备结构简单、占地面积小、系统便于自动化控制等优点。但微波干燥的主要缺点是费用较高。

6.5.2.3 微波干燥系统的组成

微波干燥系统主要由直流电源、微波发生器（微波管）、传输线（或波导）、微波干燥器（微波炉）及冷却装置等组成，如图 6-132 所示。

6.5.2.4 微波干燥过程

如图 6-133 所示，微波干燥过程可分为四个阶段。

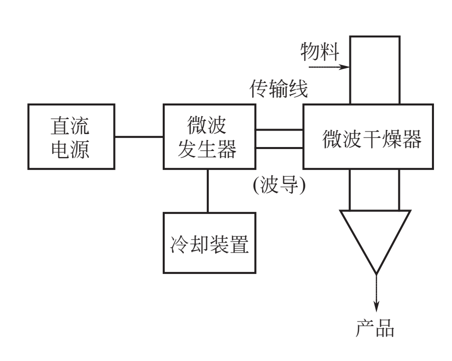


图 6-132 微波干燥系统组成[31]

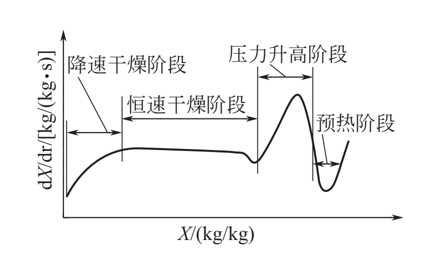


图 6-133 微波干燥速度曲线[31]

① 预热阶段 湿物料的温度能升高到湿分的沸点。在此阶段，没有湿含量损失，物料内部的压力可以看作是大气压。

② 压力升高阶段 在此阶段，物料内部产生的蒸气流向表面，压力由大气压升高到最大值，此值取决于流体阻力和功率输入。

③ 恒速干燥阶段 对于恒定的功率输入，此阶段的物料内部蒸气流动速率决定于吸收的功率和蒸气流动的内部阻力。

④ 降速干燥阶段 湿含量的减小导致吸收功率的减小以及传质推动力的下降。如果在低湿含量下，干物料是电磁能的主要吸收者，则物料的温度会升高。

6.5.2.5 几种常用的微波干燥器

微波干燥器多种多样，常用的有行波式微波干燥器、蛇形行波式微波干燥器、连续式多谐振腔微波干燥器和微波流化床干燥器，分别如图 6-134～图 6-137 所示。

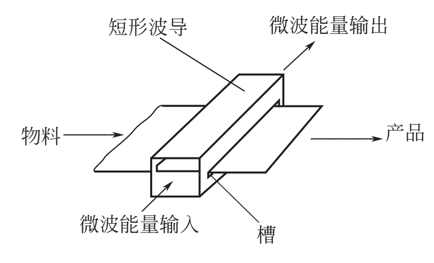


图 6-134 行波式微波干燥器[31]

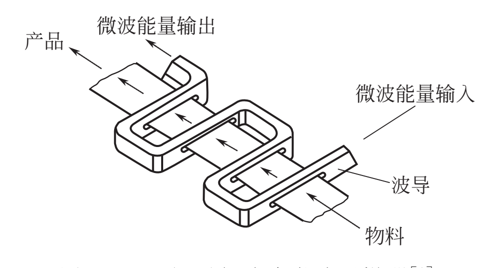


图 6-135 蛇形行波式微波干燥器[1]

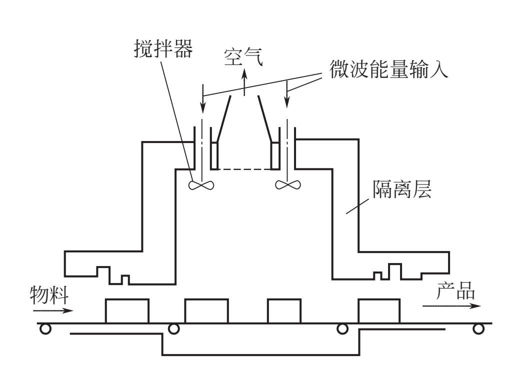


图 6-136 连续式多谐振腔微波干燥器[31]

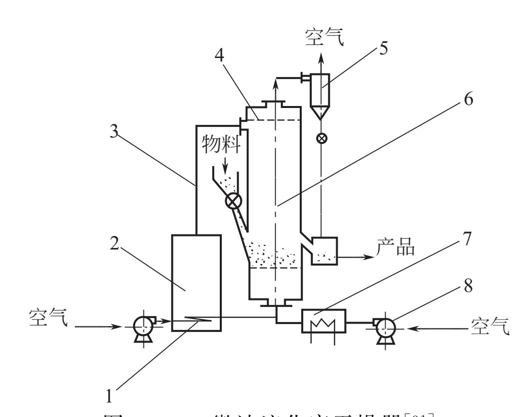


图 6-137 微波流化床干燥器[31]

1—冷却系统；2—微波发生器；3—波导；
4—筛板；5—旋风分离器；6—流化床干燥器；
7—空气加热器；8—风机

主要符号说明

A 喷嘴几何特性系数
A_1 喷嘴入口总截面积，m^2
A_a 振幅，mm
A_b 床层底面积，m^2
A_0 喷嘴孔截面积，m^2
a 单位体积的表面积，m^2/m^3
a_0 有效截面系数
b 液膜厚度，m
C_D 流量系数
D 直径，m
d_1 液体喷嘴外径，m
D_{MM} 质量中间直径，μm
d_p 颗粒直径，m，μm
f 振动频率，1/s
G_a 气体质量流率，$g/(cm^2 \cdot s)$
G_c 绝干物料量，kg/h
g 重力加速度，m/s^2
h 叶片高度，m
I 空气热焓量，kJ/kg 干空气
K 总传热系数，$W/(m^2 \cdot ℃)$
K_a 体积总传热系数，$W/(℃ \cdot m^3)$
L_D 筒体长度，m
M_a 气体质量流量，kg/h
M_L 液体质量流量，kg/h
M_P 单位润湿周边长度上的质量流量，$kg/(m \cdot s)$
N 转速，r/min
n 叶片数
p 压力，Pa
Q 传热量，J/h
R 旋转室半径，m
r_c 空气芯半径，m
r_0 喷嘴孔半径，m
t 空气温度,℃
U_W 蒸发强度或干燥强度，$kg/(m^3 \cdot h)$ 或 $kg/(m^2 \cdot h)$
u 气体速度，m/s
u_{mf} 最小流态化速度，m/s
u_{mvf} 最小振动流态化速度，m/s
u_t 自由沉降速度（带出速度），m/s

V	体积，m^3	ε	空隙率，%
W	水分蒸发量，kg/h	ε_0	固定床空隙率，%
w_1	物料初始含水量（湿基），%	λ	热导率，kW/(m·℃)
w_2	物料最终含水量（湿基），%	μ	动力黏度，cP
X	物料干基湿含量，%	ν	运动黏度，m/s^2
x	空气湿度，kg 蒸汽/kg 干空气	ξ	阻力系数
Z	长度或高度，m	ρ	密度，kg/m^3
Z_b	静止床层高度，m	σ	表面张力，dyn/cm
希腊字母		τ	时间，h
α	传热系数，$W/(m^2 \cdot K)$	ψ	空气相对湿度，%
β	雾化角，(°)	ϕ_c	弧面角，(°)
γ	水的汽化潜热，kJ/kg	ϕ	填充系数，%

参 考 文 献

[1] 潘永康，王喜忠，刘相东主编. 现代干燥技术. 北京：化学工业出版社，2007：1514～1516，528.

[2] 化学工学协会. 化学工学便览（改订五版），东京：丸善株式会社，1988：665.

[3] 郭健琪等. 化工装备技术，1997，3：23～26.

[4] 小园恭隆. 化学装置，1995，6：68～72.

[5] 时钧等主编. 化学工程手册. 第二版. 上卷. 北京：化学工业出版社，1996：16-4～16-15，17-18～17-21，17-34，17-85～17-88.

[6] 金涌，祝京旭，汪展文，俞芷青主编. 流态化工程原理. 北京：清华大学出版社，2001：19～23.

[7] 郭慕孙，李洪钟主编. 流态化手册. 北京：化学工业出版社，2008：171～174.

[8] 哈占耀等. 化工机械，1997：2：34～36.

[9] Mujumdar A S. Handbook of Industrial Drying. Third Edition. New York：CRC Press ，Taylor & Francis Group. 2007：189，193，488.

[10] 川合纯夫. 化学工学，1987，2：55～60.

[11] 化学工程手册编委会编. 化学工程手册. 第 4 卷. 北京：化学工业出版社，1989：16-262～16-275.

[12] 靳海波等. 化学工程师，1996，5：20～24.

[13] 杨振鹭等. 第五届全国干燥技术交流会论文集（太仓）. 1995：251～257.

[14] 王宝和等. 化工进展，1997，2：25～29.

[15] 刘桂华. 第五届全国干燥技术交流会论文集（太仓）. 1995：227.

[16] 王喜忠，于才渊，周才君编著. 喷雾干燥. 第二版. 北京：化学工业出版社，2003：65，70，72，98.

[17] ［日］伊藤 崇. 粉体と工业，1996，3：59～64.

[18] ［日］林 弘通著. 乳品制造工程. 陶云章译. 北京：轻工业出版社，1987：169～171.

[19] Southwell D B，et al. Observation of flow patterns in aspray dryer. Drying Technology，2000，18（3）：661～685.

[20] Masters K. Drying Technology，1994，12（1&2）：235～257.

[21] 黄立新等. 化学工程，2001，29（2）：51～55.

[22] ［苏］A. C. 金兹布尔格著. 食品干燥原理与技术基础. 高奎元译. 北京：轻工业出版社，1986：441～450.

[23] Masters K. Spray Drying Handbook. fifth ed. New York：John Wiley & Sons. Inc，1991：23～235.

[24] Mastres K. Spray Drying in Practice. Copenhagen：Spray Dry Consult Intrenational APS，2002：332～340.

[25] Yukio Yamato. Dryin9 7 96. V01. A. 1996：627～630.

[26] 马殿举. 化工设备设计，1982，3：7～15.

[27] 金国淼主编. 化工设备设计全书——干燥设备. 北京：化学工业出版社，2002：375～397.

[28] 直原英彦等. 化学装置，1995，12：86～90.

[29] 水谷粂一等. 化学装置，1995，6：28～34.

[30] 陈国桓. 化工进展，1996，4：40～43.

[31] 机械工程手册编委会编. 机械工程手册. 第二版. 通用设备卷. 北京：机械工业出版社，1997：12-33～12-35.
[32] 张 雨，于才渊，张人瀚. 气固移动流化床干燥器流化与传热特性研究. 干燥技术与设备，2008，2：86～90.
[33] 张 雨. 炼焦煤气固流化-移动床调湿分级工艺研究. 大连理工大学硕士学位论文，2008.
[34] 于才渊，温燕明，陈昌华. 基于气固流化床原理的炼焦煤调湿分级一体化技术. 中国焦化业，2010，1：13～17.
[35] 刘百谦，曾宪芳，张 帅. 二元气-固流化系统临界流化速度的研究. 中国粉体技术，2009，5：7～10 .
[36] 王艳，吴厚材. 振动流化床的特性与使用. 橡塑技术与装备，2009，6：33～38.
[37] 朱学军，叶世超，杨冰释. 振动流化床中大颗粒与水平管局部传热特性. 化学工程，2009，6：16～19.

第 7 章　化学反应器

7.1　气-固固定床催化反应器

7.1.1　气-固固定床催化反应器类型

固定床反应器中固体颗粒填充成床层，流体流经固体颗粒进行化学反应。其中流体可以是气体或液体，固体颗粒可以是催化剂或固体物料。

固定床反应器的特点是：反应过程可以在高温高压下操作，床内催化剂不易磨损，流体流动可看作平推流；床内流体的停留时间可控，温度分布可适当调节，因而有利于提高化学反应的转化率和选择性。由于上述特点，固定床反应器成为用于气-固催化反应过程最广泛的一种反应器。但是固定床中传热较差，传热与控温问题是固定床设计的难点和关键。

通常按其换热方式将固定床反应器分类。

7.1.1.1　绝热式反应器

绝热式反应器：在反应器中的反应区（催化剂层）不与外界换热。

绝热式反应器适用于反应热效应较小的催化反应过程，通过调节反应器的进料温度，就可使反应温度不超出反应允许的温度范围。绝热式反应器的优点是结构简单，反应空间利用率高，造价便宜等。

如果反应热效应较大，为了减小反应区内轴向温度分布的不均匀，可将绝热反应器改成多段绝热式反应器，在各段之间进行加热或冷却，使各段反应区接近适宜温度。

常用的固定床绝热式反应器，流体在床层中呈轴向流动。如果轴向流道长，阻力大，则可以考虑采用径向流反应器。在径向流反应器中反应流体的流通面积增加，床层厚度缩短，可明显降低床层的压降。因此径向流固定床反应器使反应可在更高空速下进行，从而增加产量。

7.1.1.2　换热式反应器

如果反应过程的热效应大，则必须在反应区内进行热交换，这种反应器称为换热式固定床反应器。换热式反应器又有自热式和外热式两种。自热式是以原料气体来加热或冷却反应区，外热式则是用载热体加热或冷却反应区。换热式反应器以列管式为多，通常在管内放置催化剂，管外流通热载体。

反应器的操作总是涉及到反应热的释放和吸收，即使在固定床反应器中换热方式也有多种多样，需要根据反应特征加以选择。图 7-1 列出了几种典型的固定床反应器的换热方式。

7.1.1.3　工业气-固固定床催化反应器

选用固定床反应器的主要有以下工业过程。

绝热式反应器：应用于乙苯脱氢、汽油催化重整、银基催化剂由甲醇制备甲醛、氨氧化和合成氨中的造气等过程；多段绝热式反应器应用于硫酸、合成氨、甲醇、苯乙烯、异戊二烯、高级脂肪酸、甲醛，以及气相乙炔水合制乙醛、一氧化碳变换等过程；径向流反应器现已广泛应用于合成氨、一氧化碳和一氧化氮变换、非铂氨氧化、脱硫、催化重整以及芳烃异构、乙苯脱氢等过程。

换热式反应器：应用于苯和 C_4 氧化制顺丁烯二酸酐、邻二甲苯制苯酐、乙烯氧化制环氧

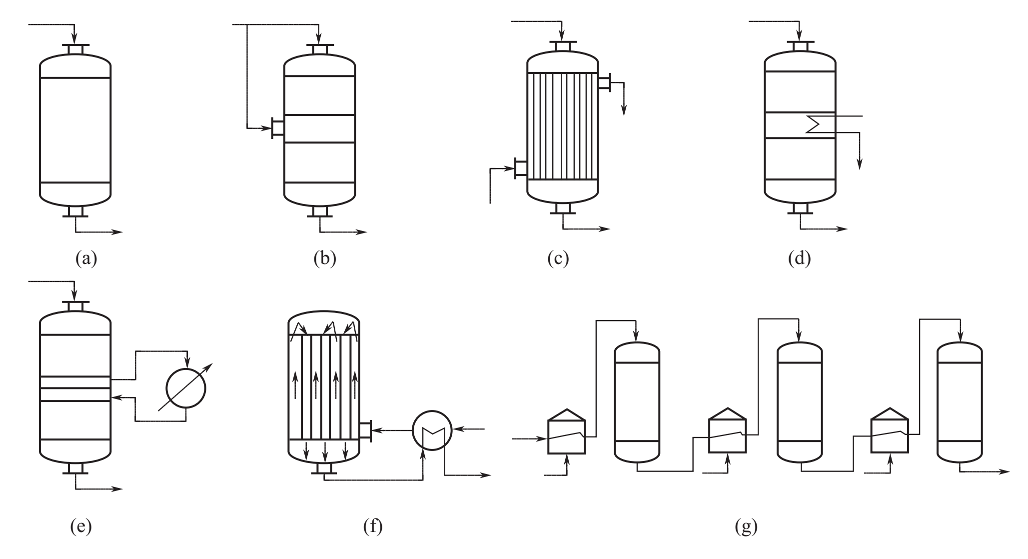


图 7-1 固定床反应器的换热方式

（a）绝热式；（b）床层中间激冷式；（c）列管式；（d）床层间换热器式；

（e）外部床层间热交换器式；（f）壳程自热、进出口换热式；

（g）段间换热的多段式绝热反应器

乙烷和烃类水蒸气重整制合成气等过程。

此外，固定化酶的生物反应器、汽车尾气净化装置和离子交换床反应器等也可以归为固定床反应器。

7.1.2 固定床反应器数学模型

7.1.2.1 固定床反应器的基础数据

设计固定床反应器通常对基础物性数据可靠性和完整性要求很高。在固定床反应器设计时，必须对所涉及的反应体系的主要化学物理特征有全面了解。由于与所使用的催化剂的性质有密切关系，还需了解催化剂的物理和化学性能。

（1）物性数据

参与固定床催化反应的物料都是混合物，进行反应前往往需要气化、混合等单元操作。为建立固定床反应器的数学模型，需知道反应物料的比热及热导率等热物性数据及传递参数。因此设计时，需了解有关纯物质的物性数据，及相关混合物的物性数据、产物的物性数据，如蒸发潜热和汽-液平衡数据等热物性数据。

固定床反应器常用于处理放热的反应，安全技术方面的数据是固定床反应器设计前必须掌握的重要信息。在选择反应器型式，进而确定操作及设计参数时，需要优先考虑安全性。有关手册收集了常见化学原料的爆炸极限的数据，可供参考。

为达到防爆目的，通常的做法是避开反应系统的易燃易爆区域。设计时使正常操作的反应混合物或产物避开爆炸极限范围是必要的，在设计阶段还应注意到，开工或停工过程组成的变化是否会转变到爆炸极限范围以内；混合设施是否有效地防止局部组成进入爆炸极限范围。反应器自控系统设计也应考虑安全问题，在万一发生事故时做出自动保护的动作。

从机械设计考虑，把整个反应器设计得能经受爆炸肯定代价过大。具有燃烧操作危险的反应体系，反应器设计时应考虑用阻火器及放空设施（防爆膜）。按危险等级空出合适的间距。

（2）反应热效应

反应热效应是反应过程的重要特征，反应是放热还是吸热，热效应的大小，对固定床反应器的选型及操作控制起着决定性的作用。

可以根据盖斯定律来计算反应热。但在实际过程中，有时计算反应热效应并不那么容易。如有产物（包括副产物）的生成热等热力学数值均已知，但整个反应的热效应仍不能确定，因为反应的选择性，转化率的变化引起整个反应热效应的很大变化。

（3）化学平衡

固定床反应器中的反应物料通常为气体状态，对绝大多数气体已有比较准确的热力学数据。一般可通过热力学关系式准确地计算出其平衡组成。即使对非理想的气体混合物也有可用的状态方程；如果反应体系涉及的物质的热力学数据不全，无法进行理论计算，才考虑用实验的方法确定平衡组成。

对反应平衡组成的了解，可以确定反应可以朝着什么方向进行，同时也可以用预测在什么条件下可以获得预期的产物收率。不仅反应的温度，压力而且反应物的组成均可以改变以用于获得希望的平衡产物。NH_3 合成过程中采用高压，SO_2 催化氧化成 SO_3 中采用过量空气，水煤气转化过程中采用过量蒸汽，均是工业应用的实例。

（4）化学反应动力学

在固定床反应器设计时，必须了解反应动力学。即使是根据经验放大的方法设计，对动力学的了解也是很有益处的。作为设计用的化学动力学模型，形式上不应似基础研究用的模型那样复杂，但仍需考虑催化过程中的种种因素。

气、固催化反应过程的核心部分在于催化剂内，这因为构成本征动力学的三步过程均发生在催化剂内部。本征动力学通常上是在实验室的微分或积分反应器中测试的。尽管本征动力学对设计反应器非常重要，而且多年来对重要的气固催化过程已进行了大量的研究工作，但工业固定床反应器的设计方程中最不可靠的部分仍是动力学模型，这是由于下列因素：

a. 催化剂表面发生的化学吸附-表面反应-脱附的整个过程非常复杂；

b. 催化剂制备过程中的种种因素对催化剂的动力学有影响，这些影响因素包括载体材料特性，催化活性物质的分布，它们与载体的相互作用，助催化剂的使用等；

c. 文献上查阅到的气、固催化反应的动力学模型不一定是采用工业催化剂作研究对象的，有些研究者给出的动力学数据没有给出催化剂的详细信息，或者所研究的催化剂也不是工业上使用的新型号催化剂；

d. 幂指数型的动力学方程用于描述催化反应有其局限性，通常只能在试验范围内使用，不宜外推；

e. 气、固催化反应的试验中，排除内外扩散及对强放热反应的等温假设均有一定的疑问，存在可能的不准确性；

f. 如果运用引入较多的参数建立相对严格的动力学模型，则存在参数估值的精度问题。试验数据所含的误差亦不容忽略。

尽管存在上述疑问或困难，反应器设计时仍需要有关实用催化反应动力学的结果。根据反应动力学规律认识程度的差异，大致可分为三类。

① 机理动力学模型。机理型的动力学模型的建立是对气固催化反应过程研究最深入的一种模型，即研究者已对整个反应的一系列简单步骤——基元反应及速率控制步骤均有深刻认识。这种模型通常可在较大范围内外推。然而建立这样的模型需要相当的投入，通常这种研究

也不是孤立的，而是与整个过程开发的细致程度相匹配。

对生产规模很大或经济价值很高的反应过程，建立这类机理型的动力学模型是值得的。由于这类模型的精确性，据此设计的反应器可望技术经济性更为合理。同时这样的研究有助于催化剂的改进。

② 半机理的动力学模型。这种模型是工业反应器设计中最常用的动力学模型，因为它所需要的时间和费用比前一种方法少得多，如果不作大范围外推，其准确程度可以满足工业反应器的基本要求。

所谓半机理模型是包括了反应物与产物的信息，甚至对反应途径作了一定的分析和简化，或者对某些组分数极多的复杂反应体系，以虚拟组分形式构成简化的速率方程。其速率方程形式也比较简单，如幂指数型或双曲线型，需确定的参数比较少。

在气-固催化反应动力学模型中采用半机理模型对设计者的好处还在于可以用诸如活化能、反应级数这两个概念解释温度和浓度对反应速率的影响，在放大法设计反应器时，这种动力学模型中主要参数构成的某些判据如绝热升温，参数灵敏度等，具有极大的参考价值。

③ 经验动力学模型。在与工业反应器结构相似的模拟反应器（或中试反应器）中进行试验，将反应条件对反应结果影响直接关联成简单的代数方程甚至是图表，就得到了经验动力学模型。经验动力学模型避开动力学机理的探索，直接得到包括整个传递过程在内的反应结果，用于工业反应器的设计，也有不少成功的实例。但采用这种方法设计，必须事先确定反应器的类型和主要结构特征，才能得到可靠的反应结果，因而经验在设计中起了重要作用。经验动力学模型一般不宜外推。

（5）催化剂

研制出工艺指标先进、性能稳定的催化剂是固定床催化反应器工业化的前提。在进行固定床反应器设计时，有必要了解催化剂的基本特性以及其对反应器设计参数可能的影响。有可能的话，还需要注视催化剂性能（如活性，选择性等）改进的进展，使得反应器的设计尽可能地发挥出催化剂的性能。

① 催化剂的化学特征

a. 活性成分的化学特征。某些催化剂装填在反应器内，经活化程序后才真正形成活性的。必须了解活化过程的详细过程及条件。这些条件包括温度、压力、时间和活化流体的组成。要设计需要的辅助加热设备等。

b. 可能的毒物。通常催化剂的活性物质会对某些化学物质敏感，造成催化剂中毒，而这些毒物可能来自反应原料。工业反应器设计时应考虑工业级原料中可能的毒物对催化剂性能的影响，特别是反应物作循环使用时，毒物的浓度可能发生积累，造成催化剂中毒。

c. 载体的性质。载体将催化剂的活性组分分散在其固体表面上，以提高活性组分的利用率，同时使催化剂得到足够的强度，这对于固定床反应器中使用的催化剂显得更为重要。载体通常具有很大的比表面积，使活性组分微粒化，提高催化活性。因此了解载体的化学成分及其规定的耐热温度有助于自控条件的设定。

d. 催化剂活性的特点。催化剂性能的重要指标是其寿命、失活速率、温度限制和再生方式。用于固定床反应器中的催化剂，活性衰减相当缓慢才有工业使用价值。但反应初期催化剂的活性往往很高，可能发生温度失去控制而损坏催化剂，这使得了解催化剂的开工程序很重要。

提高反应温度是抵消催化剂后期会发生的活性下降的措施。但在复杂反应体系中，温度上

升会引起选择性下降和产品收率降低。

② 催化剂的物理性质。固定床反应器中使用的催化剂大多为多孔介质的颗粒，反应器设计时关心的主要物理性质如下。

a. 颗粒尺寸。催化剂颗粒大小，主要影响催化剂床层压力降，而规整性则影响到反应器中催化剂床层的均匀程度。通常固定床反应器中使用的催化剂颗粒直径范围为 2～5mm。颗粒直径增大有助于降低床层压降，但可能会引起内扩散阻力增加，甚至会在催化剂颗粒内部形成温度梯度。对强放热的氧化反应，不少催化剂制成拉西环状。

b. 堆积密度。由此可以计算出所需催化剂的重量或反应器的有效体积。

7.1.2.2　气-固固定床催化反应器的数学模型

（1）固定床反应器数学模型的分类

固定床反应器的设计需要对反应器整体进行物料、热量和动量衡算。反应器整体层次的衡算必定要建立在反应器内的典型微元的衡算基础上。

固定床反应器的典型微元中进行着催化反应，又有流体流动、传热、传质等物理传递过程，而且这些过程之间有着强烈的相互作用，造成描述反应器微元的“失真”，进而使反应器整体尺度的计算也不可靠。

为准确地描述固定床反应器的典型微元，可以用数学模拟的方法，即利用上节所述的物性基础资料、动力学研究结果及各种尺度的传递性质的关联式，对典型微元进行衡算以得到相应的方程组，进而得到反应器尺度的设计方程。

经过多年的研究积累，固定床的基础研究方面取得很大进展，加上计算机和数值方法的发展，用数学模型的方法进行反应器的设计已无技术上的难度。但是，完全依靠数学模型的方法进行反应器的设计，对基础数据和关联式的准确性的依赖性极大，通常只有生产量很大、价格高的产品，而且相应的催化剂已基本定型的反应过程，才有可能和必要投入大量的时间和研究经费，进行透彻的基础研究。例如，由于生产规模和经济的重要性所决定，通过长期的研究工作积累，硫酸生产和合成氨生产中的固定床反应器结构已非常精致。这类反应器巧妙地利用了反应的特性，构成优化的温度分布，既能使其在高温区获得较高的反应速率，又能在低温区获得有利的平衡转化率。对这类反应器的优化，依赖于相当精确的数学模型。

描述固定床反应器的数学模型分类见表 7-1。

表 7-1　固定床反应器的数学模型分类

类　　型	拟　均　相　模　型	非　均　相　模　型
一维模型	径向无参数分布，轴向考虑（或不考虑）扩散影响	床层径向无分布，轴向有温度及浓度分布、颗粒内有梯度
二维模型	轴向径向有扩散影响，轴向考虑（或不考虑）扩散影响	轴向与径向均存在温度及浓度分布，颗粒内部也有梯度

描述固定床反应器的典型的数学模型及边界条件见表 7-2。

（2）固定床反应器数学模型参数

① 压力降 Δp。压力降 Δp 是固定床反应器设计中需要考虑的一个重要因素。它本身是气相反应速率方程中的重要变量，它同时决定了压缩机动力消耗，构成了固定床反应器的操作成本相当大的部分。例如，高压力降和高气速，意味着反应器处理物料的强度增大，减小反应器体积，因而可能降低反应器造价。但这个优点可能被较高的能耗所抵消。因此，设计人员在工艺设计时必须将压力降这一因素考虑在内。

表 7-2　固定床反应器常用数学模型

模　　型	方　　　程	备　　　注
Ⅰ.一维拟均相模型 $T_s=T$ $(n_{ja})_s=n_{ja}$	$\frac{dn_{ja}}{dZ}=\frac{M_F\rho_b}{GY_{Ao}}\sum_{n=1}^{n_r}v_{jn}\hat{r}_n \quad j=1,\cdots,c$　(1) $\frac{dT}{dZ}=\frac{-\sum_{j=1}^{c}\left[\left(H^0_{fj298}+\int_{298}^{T}c_{pj}dT\right)\sum_{n=1}^{nr}v_{jn}\hat{r}_n\right]\rho_b-U_Z\frac{4}{D}(T-T_h)}{\frac{GY_{Ao}}{M_F}\sum_{j=1}^{c}n_{ja}c_{pj}}$　(2) $\frac{dp}{dZ}=-\frac{f_kG^2}{C_1D_p\rho_f}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right)$　(3) $f_k=\alpha+\beta(1+\varepsilon)/(D_pG/\mu)$ 边界条件：$Z=0,n_{ja}=n^0_{ja},T=T_0,p=p_0$	① 适用于大部分绝热反应器及热效应较小的非绝热反应器 ② 前提条件： (a) 相间梯度可忽略 (b) 以流体主体温度表征反应速率 (c) $L/D_p\geqslant50$ (d) 催化剂均匀装填 (e) 相间梯度可忽略 ③ 假定： $\frac{d\ln\left(\sum_{j=1}^{c}n_{ja}c_{pj}\right)}{dZ}\Big/\frac{d\ln T}{dZ}=0$ 对所有 Z 成立
Ⅱ.一维非均相模型 $T_s\neq T$ $(n_{ja})_s=n_{ja}$	$\frac{dn_{ja}}{dZ}=\frac{M_F\rho_b}{GY_{Ao}}\sum_{n=1}^{n_r}v_{jn}(\hat{r}_n)_s,j=1,\cdots,c$　(4) $\frac{dT}{dZ}=\frac{h_sa_m\rho_b(T_s-T)-U_Z\frac{4}{D}(T-T_h)}{\frac{GY_{Ao}}{MF}\sum_{j=1}^{c}n_{ja}c_{pj}}$　(5) $h_sa_m(T_s-T_0)=-\sum_{j=1}^{c}\left[\left(H^0_{fj298}+\int_{298}^{T}c_{pj}dT\right)\sum_{n=1}^{n_r}v_{jn}(\hat{r}_n)_s\right],j=1,\cdots,c$　(6) $\frac{dp}{dZ}$与一维拟均相模型(3)相同　(7) 边界条件：$Z=0,n_{ja}=n^0_{ja},T=T_0,p=p_0$	① 用于低处理量的绝热反应器(通常接近常压) ② 前提条件： 与一维拟均相模型的(b)～(d)相同 ③ 假定： $\frac{d\ln\left(\sum_{j=1}^{c}n_{ja}c_{pj}\right)}{dZ}\Big/\frac{d\ln T}{dZ}=0$ 对所有 Z 成立
Ⅲ.二维拟均相模型 $T_s=T$ $(n_{ja})_s=n_{ja}$	$\frac{\partial n_{ka}}{\partial Z}=-\varepsilon\frac{Dr\rho_f}{G}\left[\frac{\partial^2n_{ka}}{\partial r_t^2}+\frac{1}{r_t}\frac{\partial n_{ka}}{\partial r_t}\right]=\frac{\rho_bM_F}{GY_{Ao}}\sum_{n=1}^{n_r}v_{kn}\hat{r}_n,k=1,\cdots,k_n$　(8) 假定 k 在各种情况均为特定反应的关键组分 $\frac{\partial n_{ka}}{v_{kn}}=\partial X_n$ 方程(8)可简化为 $\frac{\partial X_n}{\partial Z}=-\varepsilon\left[\frac{\partial^2X_n}{\partial r_t^2}+\frac{1}{r_t}\frac{\partial X_n}{\partial r_t}\right]=\frac{\rho_bM_F}{GY_{Ao}},n=1,\cdots,n_r$　(8a) $\frac{\partial T}{\partial Z}-\frac{\lambda_r}{Gc_p}\left(\frac{\partial^2T}{\partial r_t^2}+\frac{1}{r_t}\frac{\partial T}{\partial r_t}\right)=\frac{\rho_b\sum_{n=1}^{n_r}(-\Delta H_n)\hat{r}_n}{Gc_p}$　(9) $\frac{dp}{dZ}$=同模型 1 的(3) 边界条件： $Z=0,0\leqslant r_t\leqslant R_t:X_n=X^0_n,T=T_0,p=p_0$ $Z\geqslant0,r_t=0:\frac{\partial T}{\partial r_t}=0$ $Z\geqslant0,r_t=0:\frac{\partial X_n}{\partial r_t}=0$	① 用于使用高活性催化剂和/或大管径(>25mm)的换热式反应器 ② 前提条件： (a) 模型 1 中的(a)～(d)，但(e)不满足 ③ 假定对所有 Z 和 r_1 均有： $\left(\frac{\partial\ln c_p}{\partial Z}\right)_{r_1}\Big/\left(\frac{\partial\ln T}{\partial Z}\right)_{r_1}=0$ $\left(\frac{\partial\ln D_r}{\partial r_1}\right)_Z\Big/\left(\frac{\partial\ln(\partial X_n/\partial r_1)}{\partial r_1}\right)_Z=0$ $\left(\frac{\partial\ln\lambda_r}{\partial r_1}\right)\Big/\left(\frac{\partial\ln(\partial T/\partial r_1)}{\partial r_1}\right)_Z=0$ $\left(\frac{\partial\rho_f}{\partial r_1}\right)_Z=0$ 注：λ_r、h_w 和 h_t 为一维模型中关于 U_Z 的参数 $h_w(T_{Rt}-T_w)=h_t(T_{Rt}-T_h)=U_Z(T_m-T_h)$ 其中 T_m 是床层中给定轴向位置的平均温度

填充床的压力降取决于动能损失和黏滞损失两项。估算压力降的方程仍采用 Ergun 方程

[式(7-1)]，方程中的两项分别考虑了动能损失和黏滞损失。

$$-C_1\frac{dp}{dZ}=\left[d\ \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu}{D_p^2}\right]u_s+\left[\frac{(1-\varepsilon)^2\ \rho_f}{\varepsilon^3 D_p}\right]u_s^2 \tag{7-1}$$

式中　ε——床层空隙率；

μ——黏度，g/(cm·s),kg/(m·h)；

D_p——当量直径≡$a_s/6$，m；

A——几何表面积/体积，m^2/m^3；

u_s——空管横截面的表观速率，m/s；

ρ_f——流体密度，g/m^3，kg/m^3；

C_1——压力单位的转换因子。

对给定的催化剂方程式(7-1) 可写成

$$\frac{C_1 \mathrm{grad}p}{u_s}=a+bG \tag{7-2}$$

式中　G——质量流速，kg/s。

方程式(7-2) 也可写成

$$\frac{dp}{dZ}=-(AG+BG^2) \tag{7-3}$$

其中

$$A=\alpha\ \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{H}{D_p^2\ \rho_f C_1} \tag{7-4}$$

$$B=\beta\ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\frac{1}{D_p\ \rho_f C_1} \tag{7-5}$$

式中，α 和 β 是代表床层和流体特性的常数。通常取 $\beta=1.75$，$\alpha=150$，也可根据颗粒的光滑度分别取值（参见表 7-3）。

表 7-3　α 和 β 的取值

项目	α	β
光滑	180	1.8
粗糙	180	4.0

② 床层空隙率。床层空隙率在计算 Δp 的方程中以 2 次方和 3 次方的形式出现，是非常敏感的参数。空隙率受反应器管壁处状况影响最大。如果反应管径增大，床层的平均空隙率将减少。颗粒形状、粗糙度、直径分布以及装填方式均会影响到空隙率（参见表 7-4）。

表 7-4　床层空隙率的估算

催化剂形状	正常装填	密集装填状况①	催化剂形状	正常装填	密集装填状况①
片状	0.36	0.31	球形(单一)	0.40	0.36
挤条(短)	0.40	0.33	球形(混合)	0.36	0.32
挤条(长)	0.46	0.40	不规则颗粒	0.42(平均)	

① 密集装填状况指振动或流体向下流动一段时间后达到的状况。

③ 固定床反应器的传热和传质关联式。气固催化固定床反应器中涉及的传热和传质过程比较复杂，对反应器的数学模拟的准确程度相当程度上决定与传热和传质参数的准确性。表 7-5 为常用的固定床反应器的传热和传质关联式。

表 7-5 固定床反应器的传热和传质关联式

类　型	关 联 式	偏差	范　围
颗粒对流体 $h_s=\dfrac{\sum(-\Delta H_n)(r_n)}{a_m(T_s-T)}$ $k_{sj}=\dfrac{\sum v_{jn}r_n}{a_m(C_{js}-C_j)}$	传热 $\dfrac{h_sD_p}{\lambda_f}=2+1.1Pr^{1/3}Re^{0.6}$ 传质 $\dfrac{\mu}{\rho D_{jm}}=2+1.1Sc^{1/3}Re^{0.6}$	25%	
一维模型的传热系数 $h_i=\dfrac{q}{A_i(T-T_w)}$	球形颗粒 $\dfrac{h_jD}{\lambda_f}=2.26Pr^{0.33}Re^{0.8}\exp\left(-\dfrac{6D_p}{D}\right)$ $20\leqslant Re\leqslant 7600, 0.05\leqslant D_p/D\leqslant 0.3$ 圆柱形颗粒 $\dfrac{h_jD}{\lambda_f}=1.40Re^{0.95}Pr^{0.33}\exp\left(-\dfrac{6D_p}{D}\right)$ $20\leqslant Re\leqslant 800, 0.03\leqslant D_p/D\leqslant 0.2$	21% 27%	15～75 kcal/(m^2·h·℃)
二维模型管壁传热系数 $h_w=\dfrac{q}{A_i(T_{R1}-T_w)}$ T_{R1}为 $r_1=R_1$ 处温度	球形颗粒 $\dfrac{h_wD_p}{\lambda_f}=0.19Pr^{0.33}Re^{0.79}$ $20\leqslant Re\leqslant 7600, 0.05\leqslant D_p/D\leqslant 0.3$ 圆柱形颗粒 $\dfrac{h_jD}{\lambda_f}=0.18Re^{0.93}Pr0.33$ $20\leqslant Re\leqslant 800, 0.03\leqslant D_p/D\leqslant 0.2$	14% 33%	100～250 kcal/(m^2·h·℃)
有效径向导热系数 $-\lambda_r=\left(\dfrac{\partial T}{\partial r_1}\right)_{r_1=R_1}=\dfrac{q}{A_i}$	$\dfrac{h_wD_p}{\lambda_f}\dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon}=0.27$ 以 h_w 的值计算 λ_r $500<\dfrac{D_pG}{\mu(1-\varepsilon)}<800, 0.03<D_p/D<0.15$	比较准确	1～10 kcal/(m^2·h·℃)
有效径向扩散系数 $N_{jr}=-D_r\left(\dfrac{\partial C_j}{\partial r}\right)_{z,r}$	对于工业反应器,一般有 $Sc=0.7$ $\dfrac{\varepsilon D_p}{u_sD_p}=\dfrac{1}{m}+\dfrac{0.38}{Re}$ (1) $D_p/D>0.1$ $Re>400, m=11$ $20<Re<400, m=57.85-35.36\lg Re+6.68(\lg Re)^2$ (2) $D_p/D<0.1$ 上述 D_r 值除以$[1+19.4(D_p/D)^2]$	相当准确	$\dfrac{u_sD_p}{ED_r}=6.20$

(3) 固定床反应器数学模型的简化及选用原则

用于工业固定床反应器的数学模型应简明适用，因此必须根据工业反应器的特点进行简化。常见的简化方法如下。

① 通常轴向扩散可以忽略。这是因为工业反应器中催化剂床层长，反应气体流速高，相应地 Pe 数足够高，平推流的假设可以成立。

② 尽管对径向扩散过程作了大量的研究，但在许多工业场合，还是可以忽略径向浓度和温度梯度，因而采用一维模型。

③ 在许多场合，催化剂外部质量与热量传递的阻力可以忽略。因为在工业反应器中气体流速很高（如合成氨反应器及水蒸气重整反应器），而对强放热的高速催化反应如邻二甲苯氧

化制苯酐的反应，则需要考虑催化剂外部的传质传热阻力。

④ 在大多数情况下，催化剂颗粒的热传导性很好（特别是金属或金属氧化物催化剂），因而颗粒内部不存在明显的温度梯度。

综上所述，对大多数的工业固定床反应器，使用一维均相模型描述反应器的行为是可行的。在一些场合，需要更加详细地描述气体流动的行为，此时一维模型可以扩展至二维模型或者在平推流的假设上再叠加轴向扩散项。这些模型在数学计算方面已不存在明显的困难，主要是这些参数的准确程度难以保证，最终影响了模型的准确性。

7.1.3　气-固固定床催化反应器选型及设计

7.1.3.1　气-固固定床催化反应器选型的基本原则

固定床反应器选型首先要考虑该反应体系的反应速率和反应热效应，可根据下述两项原则决定采用绝热式或换热式。

（1）反应过程的产热势 q_p 决定固定床反应器的基本型式

① 如果产热势 q_p 的绝对值大于 10，要考虑选用换热式反应器。

$$q_p=\frac{(-\Delta H_A)Y_{Ao}}{c_{pm}}\frac{E}{RT_0^2} \tag{7-6}$$

式中　Y_{Ao}——关键组分 A 在进料中的摩尔分数；

T_0——初始反应温度，K；

c_{pm}——反应物料的平均摩尔热容，kJ/(kmol·K)。

如果有平衡限制，Y_{Ao}应再乘以最大转化率。

② 如果产热势 q_p 的绝对值小于 10，尽可能选用绝热反应器（单段或多段式）。

③ 多段绝热式反应器，各段之间可以加热或冷却。但通常工业多段绝热式反应器不超过三段。如果根据设计计算，绝热式反应器必须超过三段才能达到规定的指标，此时往往不是首先考虑增加反应器的段数，而是考虑采用其它换热措施，如加入惰性气体或加入液体汽化吸热。

④ 绝热多段式反应器的分段往往涉及到平衡与速率的优化。

（2）考虑温度限制和温度变化对选择性和收率的影响

① 对放热反应而言，如果催化剂的最高可承受的温度与反应物料的进口温度比较接近，则必须考虑采用换热式反应器。

② 如果选择性和收率对温度变化很敏感，也应该采用换热式反应器。

③ 要兼顾初始反应速率对反应器选型的影响（参见表 7-6）。

表 7-6　反应器型式及相应的初始反应速率

反应器系统	初始反应速率/[g·mol/(g·s)]	反应器系统	初始反应速率/[g·mol/(g·s)]
绝热、放热反应	0.2×10^{-5}	非绝热、放热反应	$1\times10^{-5}\sim2\times10^{-5}$
绝热、吸热反应	$0.4\times10^{-4}\sim8\times10^{-4}$	非绝热、吸热反应	$2\times10^{-4}\sim4\times10^{-4}$

7.1.3.2　气-固固定床催化反应器的过程开发

如果在固定床反应器的开发过程中，受到时间和经费的限制，则往往采用经验放大法。所谓经验放大法，就是利用基本判据进行反应器的选型，然后根据相应的反应器型式选择典型单元作试验。对换热式的列管反应器的试验单元可取一根或数根列管，绝热式反应器可取一段直径较小的绝热床层。依据试验单元的数据，可以进行反应器层次的工艺设计。例如，在实验室

中采用与将来工业反应器尺寸相同的列管，选用同样的传热介质，在反应器可能的操作范围内，测定不同进料条件及操作条件的反应结果。上述结果即可用于工业列管式固定床反应器的设计（见图 7-2）。如何利用有限的催化剂性能信息，就能确定中试乃至工业反应器的型式及尺寸，仍属经验范畴。

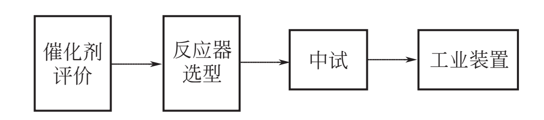


图 7-2　经验放大法设计固定床反应器

在实际工业固定床反应器的开发过程中，往往采取数学模拟和试验相结合的方式（如图 7-3 所示）。

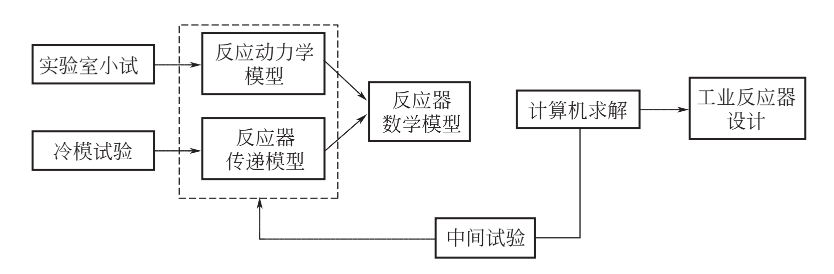


图 7-3　工业固定床反应器设计程序

通常认为中试的结果比较可靠，而某些工艺上的特殊问题和潜在危险，往往需通过中试装置的较长时间的运行才能作出判断，如物料循环使用时杂质引起催化剂中毒问题，反应器材质对反应结果的影响等。在着手反应器设计时，要注重对中试结果的分析。

7.1.3.3　绝热固定床反应器的设计

绝热气固固定床反应器结构简单，设计方便，只要反应放热不强烈（如产热势 q_p 的绝对值小于 10），绝热温升不超过催化剂的耐热温度，而且其温度分布不明显影响反应的选择性和收率，则应尽可能采用绝热反应器的形式。

（1）绝热气体反应器设计方程

绝热气体反应器最简单的模型是一维活塞流模型，为了使用此模型，反应器必须符合下列假定：

① 反应器和周围环境不应有热交换（绝热条件）；

② 通过固定床催化剂的流动应该是在床层内任何一点反应物流的线速度都是相同的；

③ 轴向扩散可忽略；

④ 径向扩散可忽略。

将反应器有效保温可满足第一个假定。第二个假定可通过在催化剂床层入口处使用适当的流体分布器来满足。假如没有流体分布器，流体的流动状态会成抛物线状，即靠近壁处流速较慢，距壁几个催化剂颗粒直径处流速较高。对固定床气固催化反应器，无轴向扩散的假定比较容易满足。如果通过床层的流动状态满足无轴向扩散的条件，无径向扩散就能满足。因为通过整个横截面的轴向流速是恒定的，并且反应器有很好的保温（满足第一个假定），则在气体反应器中就不会有径向扩散发生。因此，绝热反应器采用一维模型建立其设计方程在通常情况下是适用的。

根据一维模型绝热固定床气体反应器的设计方程是一组方程组，包括：

① 反应速率方程，或反应速率方程组；

② 设计方程，可表示为

$$Fy_0\mathrm{d}x = r_\mathrm{v}\mathrm{d}V = r_\mathrm{v}A_\mathrm{c}\mathrm{d}z \tag{7-7}$$

③ 能量平衡方程。在放热情况下，此平衡反应产生的热量与所有反应的气体提高温度而吸取的热量相等。在吸热情况下，反应吸收的热量和所有反应的气体降低温度而放出的热量相等。此平衡可写成

$$Fy_0\mathrm{d}x(-\Delta H) = \sum m_i c_{\mathrm{p}i} A_\mathrm{c}\mathrm{d}T \tag{7-8}$$

式中　$c_{\mathrm{p}i}$——每一种反应物的摩尔热容，kJ/(kmol·K)；

ΔH——整个反应系统的反应热，kJ/mol；

m_i——每一种反应物（包括反应物和产物）的摩尔流量，kmol/s。

在式(7-7) 中，所用的速率表达式是以每秒和每单位固定床体积反应的摩尔数为基础的，此体积包括催化剂体积和空隙体积两者。

在绝热条件下，热量衡算仅取决于转化率和热力学性质，这些热力学性能的精确值通常是可以得到的。如果有准确的反应动力学模型，设计工作并不困难。模拟计算时应重点考察催化剂和流体主体之间的传质阻力与传热阻力是否有明显的影响。

绝热固定床反应器也多种构型，如多段绝热式（段间加以冷却或加热），分段进料或加入惰性气体。对绝热反应器的限制是由限定出口温度 t 决定的，达到此温度标志着某些不理想的现象会发生，如反应过程的选择性下降或损坏催化剂等。对可逆反应为达到理想的转化率必须采用分段操作。

（2）绝热反应器捷算法

通过捷算法得出的结果可以用于检验模拟计算结果的合理性。此外图示的速率与平衡线关系，能清楚地表明平衡极限及相应的优化策略。

① 绝热温升。估算绝热温升是分析反应系统的基础。通过绝热温升可以迅速地估算出最高温度（对放热反应）和最低温度（对吸热反应）。绝热温升对绝热反应器直接可用，而对非绝热过程也有参考价值。

绝热温升的方程可写为

$$\frac{M_\mathrm{F}}{Y_\mathrm{Ao}}c_\mathrm{p}(T_2 - T_1) = \sum_{n=1}^{n_\mathrm{r}}(-\Delta H_n)T_2 X_{n\mathrm{a}} \tag{7-9}$$

式中　M_F——总进料的相对分子质量；

T_1，T_2——分别为进出口的温度，K；

Y_Ao——总进料中 A 的初始摩尔分数；

$X_{n\mathrm{a}}$——以关键组分 A 计的反应转化率。

② 速率曲线图。所谓速率曲线图反映了反应速率与温度的关系，图 7-4 为反应过程速率变化的整体图像，对单一反应过程或多个反应中有一个为支配反应的过程，该图对操作方式选择很有用处。把绝热线和速率曲线重叠起来可以很清晰地显示带中间加热或冷却的多段绝热反应器的操作结果。

③ 吸热反应。对有平衡限制的吸热反应，不存在最佳温度的问题。此时 ΔT_a 可以用于预测出口组成，反应条件及反应器长度。ΔT_a 在吸热反应时为负值，即 $T_\mathrm{eq} = T_\mathrm{op} + \Delta T_\mathrm{a}$（参见图 7-5）。

④ 多段绝热反应器的图示。多段绝热反应器的图示可以清楚地表明操作状态。

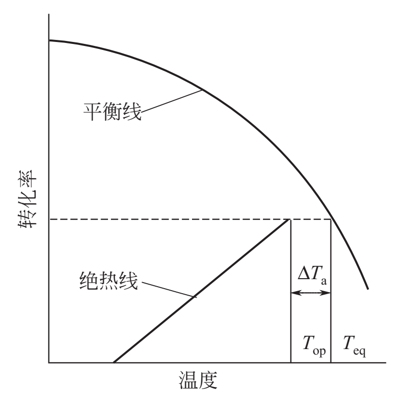


图 7-4　平衡转化率和放热反应的绝热途径

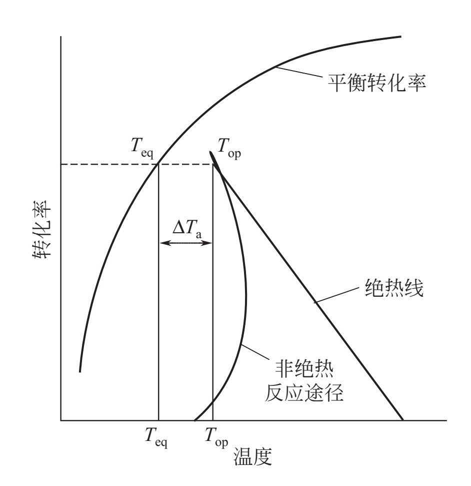


图 7-5　吸热反应的平衡转化率曲线及绝热与非绝热反应途径

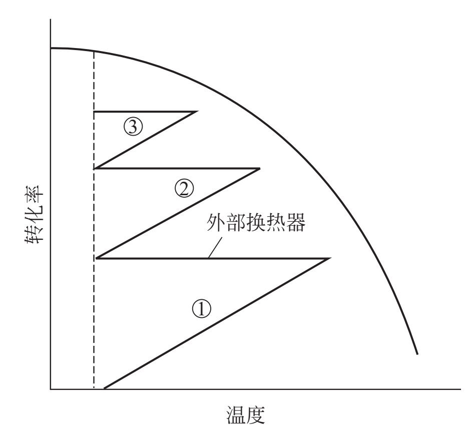


图 7-6　带有段间冷却（外部换热器）的绝热反应器操作曲线
（反应器按顺序标号，达到某个规定的转化率即采用外部换热器冷却）

间接（段间）冷却的多段绝热反应过程，反应物料经换热后，段间的物料组成不改变。多段绝热反应过程可以选择的操作条件为各段的进口温度，达到一定的单段转化率就进行段间的换热操作，物料达到确定的温度进入下一段反应器（参见图 7-6）。

（3）绝热反应器的开发实验

工业反应器开发过程中，为了强调放大的速度，可以采用如下的开发程序。

① 确定反应器的长度。首先使流量 G 达到一定值，估计催化剂的外表的温度与床层气体温度相近，增加 G 的值，考虑出口转化率恒定的 L/G 值，当出口转化率不变时，L 为所需的床层长度。

② 如果所需的 G 使得 L 太长，可以考虑分段，为确保加热操作状况各段均需加热器来控制。

③ 从平衡转化率曲线图中确定最佳操作范围，从图中也可以考虑反应器分段方案及换热器设置。

④ 在热力学合理的压力范围内，进行温度试验。

⑤ 改变温度和进料组成寻找最佳收率。

从规模较小的反应器放大到较大规模的反应器时，还需要保证：

① 大小反应器具有相同的 G（质量流量），对大型反应器要采用分布措施，使各点的流体均匀流动；

② 反应条件一致。要确保相同的反应温度，相同的反应管长，因而具有相同的 L/G。

7.1.3.4　换热式固定床反应器的设计

对于绝热因数或产热势较高和（或）选择性对温度非常敏感的反应过程，应考虑采用换热式固定床反应器，沿反应过程连续加入或取出热量。换热式反应器一般是由许多管子并列而组成，型式如列管式热交换器。通常管内装填催化剂，管外为冷却或加热介质。除了热交换器式的固定床反应器外，对于高温下操作并需要大量输入热能的吸热反应过程，还可用直接加热的

管式反应管。

（1）换热式固定床反应器的数学模型

换热式固定床反应器的设计，可根据反应过程的具体情况，采用适当的数学模型（参见表7-2），利用数值解求方程组。

与绝热反应器的设计方程相比，换热反应器的热量衡算包含一个不够精确的传热项。反应速率对温度的指数关系很快使这种不精确程度增长。

涉及预测传热性质的种种困难与固定床中颗粒堆积的随机性有关。强放热反应列管的内径为20～21mm，而催化剂的直径为5mm左右，管径与粒径比小，壁效应实际上延伸到整个列管的横截面，因而精确地预测传热系数以及压力降是比较困难的，这也说明了数学模型进行实际反应器的设计仍无把握。

（2）放大法设计

通常认为列管换热固定床反应器的放大比较简单，因为用一根或数根管径与工业规模的多管反应器相同的单管来进行中间试验，放大就可简单地把装置的总生产能力除以单管的生产能力即得到所需的列管数目。

然而，这实际需要在信息和数据不足的情况下，决定工业反应器的构型及尺寸。例如，对强放热的气固催化反应，列管的内径选择21mm还是25mm，反应情况差别就会很大。在21mm内径的反应器中合适的进料浓度，在25mm的列管中就可以引起热点温度过高而烧毁催化剂。此外反应器的管长（即催化剂装填高度）决定反应过程的转化率的重要参数。对目的产物为中间产物的串联反应，催化剂床层过长将使反应过程的选择性及收率下降，而提高流速以缩短反应物料的停留时间，又可能引起Δp过大而偏离工业上许可的条件。这说明以单纯的放大方法来设计工业列管式反应器很难得到优化的设计结果。

因此，采用经验放大的方法设计，慎重地进行小试及中试仍是非常必要的：

① 管径选择。使用单管试验装置，对强放热反应或反应过程的选择性对温度很敏感的反应，宜使用21mm内径的单管，选用25mm内径以上的列管则可能有必要使用惰性填料稀释热点附近的催化剂床层，或要求采用两种活性催化剂分两段填装（前低后高）。

② 流量的确定。工业装置的流量不能太小，以免使得径向温度梯度过大，改变流速（相应地调节管外夹套温度）以调节反应管的热点或冷点。

③ 床层高度。要试验几种床层高度。

④ 压力降。测定压力降，最好是由试验验证关于床层压降的关联式，供工业反应器设计时参考。

⑤ 操作条件。选择合适的反应操作条件，表明哪些操作区域可以获得合适的收率，同时试验也应揭示哪些操作条件下收率下降。

7.1.4 固定床反应器中几个工程问题

7.1.4.1 *参数灵敏度*

某些参数（例如进料的初始温度、初始浓度、壁温等）变化引起状态函数（例如轴向温度）变化的相对大小，称这些参数对稳态分布函数的灵敏度。如果这些参数在某一值附近作较小的变化，却能引起状态函数值很大的变化，则该参数称灵敏参数。图7-7是进口温度对反应器内温度分布的影响。对温度分布有这样一个特性：在某一范围内变化影响比较平缓，一旦达到临界值，突然变得灵敏起来，使某点温度急剧上升，导致操作不稳定，或者飞温，或者熄灭，反应不能继续下去。对处理强放热的列管式固定床反应器，大起大落的调节方式是危险

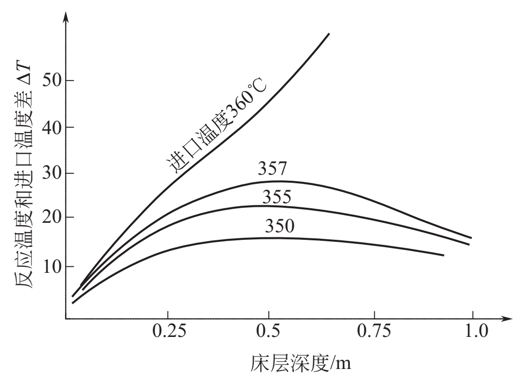


图 7-7 进口温度的参数灵敏度

的。为稳定操作，在进口设置各种调节回路，尽可能使进入反应器的各种参数稳定。

7.1.4.2 温度检测

固定床存在着温度分布问题，检测点位置选取要有代表性。绝热固定床反应器的测温相对比较简单。对绝热反应器，出口温度是整个反应器床层温度最高点（或最低点），对反应器进出口的温度监测即可反映整个反应器温度分布及相应的反应情况。

列管式固定床反应器有数百根至上万管子。由于反应管内外条件的差异，使反应和传热情况不同，管内的温度分布、浓度分布及对应的反应状况有很大的差异。对管式固定床温度测量，存在一个代表性问题，使所测管子的温度能够代表其它管子的反应情况。

换热式列管固定床反应器的热电偶通常装入有代表性列管的中心位置，调节热电偶的位置至反应热点或冷点。由于列管直径较小，热电偶套管的直径也应尽可能小，以免对反应扰动太大。安装时要使热电偶确实处于管子中央，装催化剂时要特别予以注意，以免造成架空。热电偶管子内的催化剂高度应与其它管子一致，否则测出的热点温度将失去代表性。由于列管内装有热电偶夹套，所以在同等催化剂高度时，该管的压降比通常的列管压降要低。此时应添加惰性填料来调节压降，使该管的压降处于整个反应器压降范围内的中间。

处于热点处的热电偶感受反应床层的变化最为灵敏，列管式反应器的控制方案往往围绕热点变化制定。随着反应条件的变化，热点（或冷点）的位置会有变化（见图 7-8）；催化剂活性的逐渐衰退，热点的位置将会移动，热电偶须作相应的跟踪。

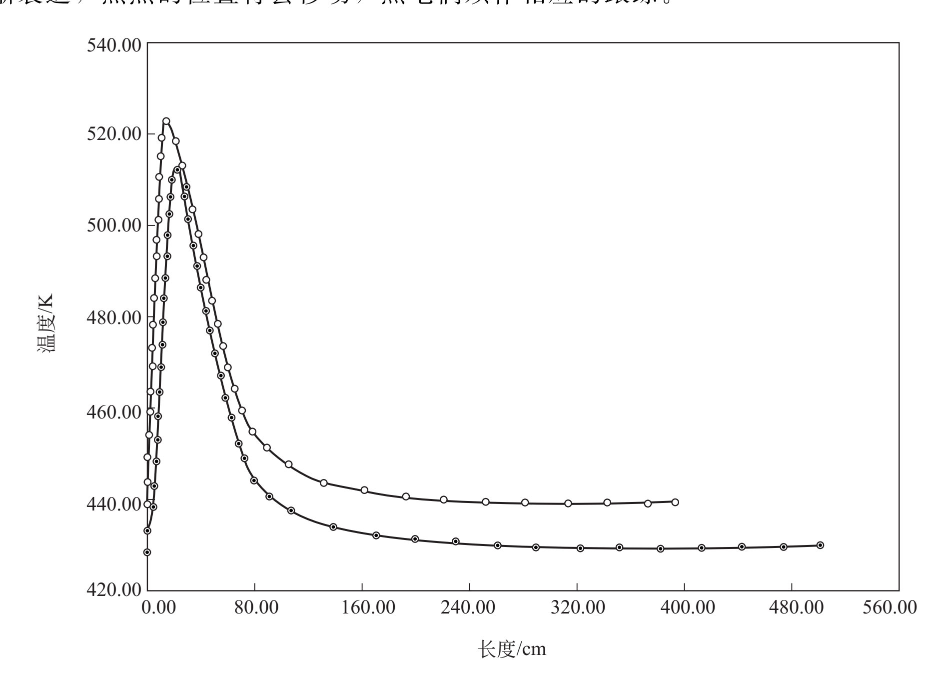


图 7-8 进口温度对轴向温度分布及热点位置的影响

⊙ 430K 进料；○ 440K 进料

7.1.4.3 固定床反应器的控制

影响反应的因素，大部分都是从外部进入反应器的。因此，保证反应器稳定操作的设想，是尽可能使进入反应器的每个参数，维持在设定的数值。这些调节回路大多设置在反应器以外，因此，固定床反应器自控调节最常用外围调节方案。

（1）反应物料流量自动调节

保证进入量的稳定，将使参加反应的物料比例和反应时间恒定，并避免由于流量变化而使反应物料带走的热量和放出的热量变化，从而引起反应温度的变化。这在转化率低、反应热较小的绝热反应器或转化率高，反应放热大的反应器中，更显得重要。因为前者的流量变化造成带走的热量变化，对反应器温度影响大；后者的流量变化造成进入反应器的物料变化，使反应放热量变化大，对反应器温度影响也大。

（2）流量比值调节

在上述物料流量自调的方案中，如果每进入反应器的物料都采取流量自动调节，则物料之间的比值也得到保证。但这方案只能保持静态比例关系。另外，当其中一个物料，由于工艺上等原因，不能采用流量调节时，就不能保证进入反应器的各个物料之间成一定的比值关系。

（3）反应器入口温度调节

反应器入口温度的变化，同样会影响反应。这对强反应放热的反应，影响更是显著。这时需要稳定入口温度。

（4）冷却剂或加热剂的稳定

冷却剂或加热剂变化影响热量移走或加入量的大小。因此，常需稳定其流量或压力。但冷却剂或加热剂往往作为反应温度控制的调节手段。因而，一般它们的流量不进行自调，至多作为与反应温度串级时的副回路被调参数。

7.1.4.4 流体均布

流体均布是固定床反应器设计中经常涉及的问题。

（1）绝热反应器

① 轴向流绝热固定床反应器的流体均布。厚床层的绝热反应器结构比较简单，根据反应器的压降和反应器的 L/D 选择各种分布措施［见图 7-9(a)］。值得注意的是，一个反应器即使有良好的进口分布设施，但仍可因出口系统设计不好而分布不良。

② 径向流固定床反应器的流体分布。径向流固定床反应器的结构如圆柱体，反应气体在其中沿轴向作向心或离心的变质量流动［见图 7-9(b)］。与轴向流固定床反应器不同，气体在径向流固定床反应器中作径向流动。

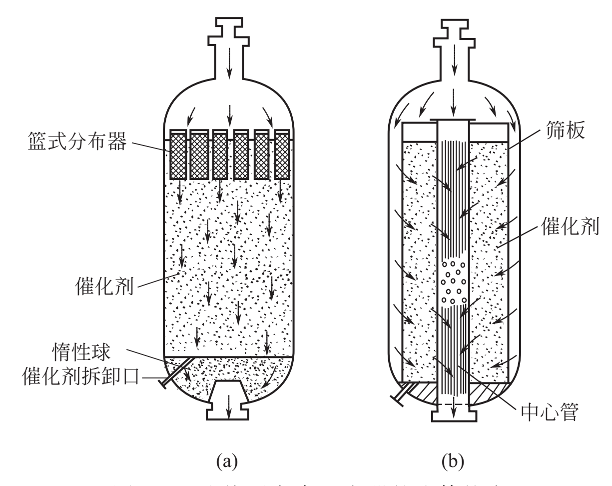


图 7-9 绝热固定床反应器的流体均布

从化学工程的传统角度来分析，不难得出影响流体流动分布的诸因素：反应器长度、中心管与环管横截面之比、床层空隙率、催化剂床层厚度、催化剂粒径、Re 数、管壁摩擦系数、颗粒摩擦系数及多孔板的开孔率、流动型式和流动方向。其中，面积比、床层阻力以及开孔

率、对流体分布的影响尤为突出。

径向流反应器流体分布的好坏，对反应结果和反应器操作都有较大的影响。单靠催化剂床层所提供的阻力不足以达到流体的均布。因此，必须采用其它措施，使流体趋于均布。

ⓐ 调节筒壁的开孔率是既简便又行之有效的方法，可以采用单边或双边开孔及分段均匀开孔等措施。

ⓑ 通过改变中心管流道截面，引起中心管主流体速度和静压发生相应的变化，使径向的静压差保持与轴向距离无关，以获得均匀一致的径向速度。可避免采用小开孔率的调节板额外增加的床层压降，也可达到流体均布的目的。

③ 薄床层的反应器流体分布。某些反应器是如此之快，以致所需的催化剂量很少，此时只能选择薄床层的绝热反应器。由于床层 L/D 比较小，反应物料经过催化剂床层的停留时间极短。如流动分布不良不仅降低选择性、降低了生产能力，而且在放热过程中会损坏催化剂。因此设计中一个主要问题就是如何使流体分布均匀。

显然床层的阻力均匀是必要条件，催化剂装填时要保证均匀。由于床层压力降小，反应器进出口的流体分布措施显得非常重要，可以采用锥形、同心圆锥或盘-环式的预分布装置。

(2) 列管式换热固定床反应器

列管式反应器如果要使反应结果达到理想，要求几千根甚至上万根反应管的条件基本相同，即反应管内的反应物流量、流速相同，而反应管外的传热介质也应做到温度、流速相同。因此，列管式反应器的均布技术包括气体均布和管外温度分布。

管内气体的分布作为主要由催化剂及惰性填料造成的阻力均匀程度所决定。如果反应管内催化剂造成的阻力相同，则气体的均布一般没有问题。然而管内均布问题实际可能存在，特别是催化床层较短（＜1m），催化剂粒度不均匀就会造成管内阻力的很大差异。

即使催化剂形状规则统一，每根反应管的装填量相同，仍可能造成部分管子10%左右的阻力偏差。这可能是填装过程中产生的催化剂颗粒架桥现象造成了上述差异。比较好的办法机械装填，在同等的时间内振动装入等量催化剂。

为保证管内气体分布均匀，通常在催化剂装填完成后，要测定反应管的阻力，以检验阻力分布是否在允许范围内，并采用相应措施使阻力过大或过小的管子达到正常值水平。

管外传热介质的径向温度均布是列管式固定床反应器设计的基本要求。对放热反应，其放热效应使传热介质的出口温度升高，传热介质进出口温度差的允许范围由催化剂性能及反应过程的特点所决定。从工艺设计时，应根据催化剂的性能判断出温度不均匀对反应结果可能造成的影响，据此对传热介质的总流量、进出口温差、局部最大允许的温差提出要求。

从反应器结构上考虑，使传热介质的流动尽可能的合理。列管反应器设计的关键技术之一就是设计合理的传热介质流动通道通过分流、合流、阻力分配等手段，使传热介质同向均匀流入和流出反应器，并在反应器内部消除流体流动死角，分布均匀的流动。

7.1.4.5 设计中考虑的其它因素

(1) 催化剂床层的支撑

绝热床反应器的直径一般较大，催化剂床层可以由下列两种方法支撑：支撑栅板或放置于床层底部的惰性填料。支撑栅格的开孔率要适当，既不失其机械强度，又使压降减至最小。在催化剂装填之前，可能还需要装填一层尺寸比催化剂规格大的惰性填料。

薄床层催化剂可以用网筐整体装填后放入反应器中。多床层反应器有多种结构，床层之间的空间可能安装热交换器或将气体收集后送向外部的热交换器，然后再分布至下一个床层。此

时催化剂床层的支撑要根据其特点进行设计。

列管式反应器的反应管直径比较小，催化剂可以用弹簧支撑。弹簧外径应比反应管内径大1～2mm，通过专用工具，将弹簧拧入列管内，靠摩擦力即可撑住催化剂。卸催化剂时，勾出弹簧加以震动即可。列管式反应器应留出足够空间供装卸催化剂用。

（2）传热介质

换热式反应器设计时，需采用传热介质，几种常用的传热介质见表7-7。

表7-7　常用传热介质及适用的温度范围

介　质	温度范围/℃	使　用　特　点
水	0～200(10bar)	使用时为液相或汽/液相
导热油	30～320	稳定,低黏度可用于循环
道生	20～400	联苯和联苯醚的混合物,使用时为液体或汽/液混合物
熔盐	150～450	硝酸钾、硝酸钠,亚硝酸的混合物
烟道气	约1000	

如果反应温度范围许可，当首选水作为传热介质。水具有很多优点，如比热值高、汽化热大，因此加热汽化过程可以吸取大量热量，冷凝过程则可用于回收反应热。

导热油主要成分为长碳链的饱和烃，是棕色透明的油状物，无毒无刺激性，不腐蚀金属设备，热稳定性也相当好。由于导热油不能通过相变转移热量，所以需要特殊设计的加热或冷却设施。导热油使用时一般需惰性气体密封，在高温时不允许接触空气。开车时要注重排气、赶水、同时定时抽样，了解其分解情况，适时更换。

熔盐的最主要缺点是150℃以下将固化，设计时要考虑到开车时使其熔融，又要考虑到停车时的处理（包括临时停车）。熔盐在450℃以上会缓慢分解，导致熔点逐步升高。

7.2　气-液反应器

7.2.1　气-液反应器的分类及其基本特征

7.2.1.1　反应器中的气液两相接触形式

① 气体以气泡形式分散在连续液相中。具有这种接触形式的气液反应器有鼓泡反应器、搅拌鼓泡反应器、板式塔反应器和静态混合反应器等。

② 液相以液滴形式分散在连续气相中。具有这种接触特征的气液反应器有文氏反应器和喷雾塔反应器等。

③ 液体以膜状形式与气相接触。具有这种接触特征的气液反应器有填料塔反应器（又称涓流床反应器或滴流床反应器）和降膜塔反应器等。

7.2.1.2　气-液反应器的基本类型

化工生产中常见的气液反应器有三种基本类型：① 釜式反应器：搅拌鼓泡反应器；② 塔式反应器：填料塔、鼓泡塔、板式塔、膜式塔和喷雾塔等；③ 管式反应器：空管管式反应器和静态混合器等。除这三种基本类型以外，还有文氏反应器和喷雾反应器等（见图7-10和表7-8）。

表7-8　气液反应器型式

反应器型式	塔　　式	管　　式	釜　　式	其　　它
反应器名称	喷雾塔、填料塔、板式塔、膜式塔、鼓泡塔	空管管式反应器 静态混合器	搅拌鼓泡釜	喷射反应器 文氏反应器
操作流型	逆流、并流	并流	液体全混流	并流

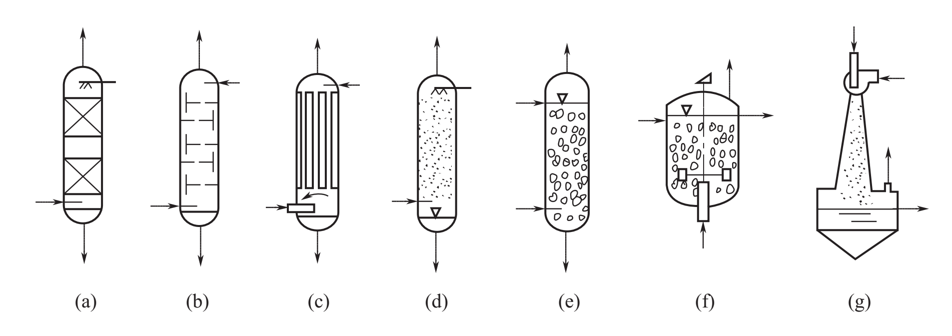


图 7-10　气液反应器的型式

（a）空管管式反应器；（b）填料反应器；（c）板式反应器；（d）降膜反应器；（e）喷雾反应器；（f）静态混合器；（g）鼓泡反应器

7.2.1.3　常见的气液反应器的特点

（1）填料塔反应器

工业上经常用填料塔作为气液反应器，它适用于快速和瞬间反应过程。它具有高的比表面积，高的气膜传质系数，气相流动压降低，轴向返混可忽略，且填料可用各种不同材料制作，耐腐蚀性强。为了避免流体分布不均匀和便于换热，可分段装填填料及设置再分布装置；同时为了润湿填料，必须保证有一定的液体喷淋密度[一般大于 5～10$m^3/(m^2 \cdot h)$]。主要缺点是由于储液量小，液体在填料塔中停留时间较短，不太适用于中、慢速反应过程。

（2）板式塔反应器

板式塔反应器适用于中、快速反应过程。由于采用了塔板，液体返混小，且停留时间均一，同时，塔板上的液膜传质系数较大，特别适用于液膜传质阻力影响严重的气液反应过程。主要缺点：结构复杂，气相压降大。

（3）鼓泡塔反应器

鼓泡塔反应器具有很多型式，如空心式鼓泡塔、具有内循环或外循环的气提式鼓泡塔、填料式鼓泡塔反应器等。鼓泡塔反应器具有很大的储液量，适合于慢反应和放热量大的反应过程。主要缺点：气液比表面积小，液相的轴相返混大，压降较大，这对于复杂反应的选择率可能带来不利。

（4）喷雾塔反应器

喷雾塔反应器具有较大的气液比表面，适用于受气膜控制的瞬间快速反应。由于喷雾塔由空塔构成，塔内不易堵塞，因而可适用于反应会产生沉淀和生成固体产物的场合。主要缺点：储液量过低，液膜传质系数小，喷雾液体需消耗大量动力，同时由于雾滴在气流中的浮动和气流沟流的存在，气相和液相的返混比较严重。

（5）膜式塔反应器

它又可分为降膜塔、升膜塔和旋转气液流膜式塔等。膜式塔反应器通常借助于壁面上流动的液膜进行气液反应，气液界面非常确定，适用于有较大热效应的瞬间和快速反应过程。主要缺点：降膜塔的安装垂直度要求高，液体成膜和液体均布是降膜塔反应器的关键。

（6）釜式搅拌鼓泡反应器

由于搅拌作用，强化了传热和传质，适用于慢反应和中速反应过程。尤其对高黏性气体和非牛顿型流体间的反应更为适用。主要缺点：返混大，工程上存在密封问题，动力消耗也比一般的鼓泡塔反应器大。

(7) 空管管式反应器

这类反应器适用于中快速反应过程。气、液流型接近活塞流。因此，若返混对主反应不利的那些复杂反应系统，采用管式反应器可提高其反应选择率。主要缺点：气液混合效果较差。

(8) 静态混合反应器

为了克服管式反应器的缺点，强化管式反应器中的气液传质，提高气液比表面积，在管式反应器中安装各种型式的固定构件而形成不同型号的静态混合反应器已广泛地应用于气液反应过程。它具有管式反应器的一切优点，特别适用于受传质控制的中快速反应和瞬间反应过程。主要缺点：压降大，动力消耗较高。

(9) 高速湍动反应器

喷射反应器、文氏反应器等均属于高速湍动反应器。适用于气膜控制的瞬间反应过程。由于湍动的影响，加速了气膜传质过程的速率，因而可获得很高的反应速率。主要缺点：压降大，动力消耗也较大，放大设计不成熟。

几种常用的气液反应器的典型特性数据见表 7-9。

表 7-9　气液反应器的特性数据

接触装置型式	(相界面积/液相容积) / (m^2/m^3)	(相界面积/反应塔容积) / (m^2/m^3)	液相所占体积分数	液相体积/膜体积
喷雾塔	约 1200	约 60	约 0.05	约 2～10
填料塔	1200	100	0.08	10～100
板式塔	1000	150	0.15	40～100
鼓泡搅拌釜	200	200	0.9	150～800
鼓泡塔	20	20	0.98	4000～10000

7.2.2　气-液反应器的选择

7.2.2.1　气-液反应过程的宏观反应速率方程

对于气液反应过程已有许多理论进行过阐述，比如双膜理论、溶质渗透理论和表面更新理论等。然而，无论哪一种理论都未能说明气液反应过程的全部问题，而且对实际过程用不同理论推算，其结果相差不大。因此，我们仍以广大化学反应工程者所熟悉的双膜理论来处理气液反应过程。由 Withman 和 Lewis and Whitman 提出的双膜理论认为：在气液两相沿界面都存在一个滞流膜，在气相中组分 A 传到界面所经历的阻力完全集中在气膜内，在界面上界面本身没有阻力，因此满足亨利定律

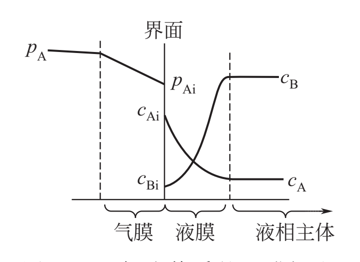


图 7-11　气液传质的双膜概念

$$p_{Ai}=H_A c_{Ai} \tag{7-10}$$

式中　H_A——组分 A 的亨利系数，Pa・m^3/mol。

组分 A 从界面传到液相主体的阻力完全位于液膜内，在液膜以外的湍动足以消除浓度梯度。这种理论可用图 7-11 说明。它假设：气膜内的传质速率可用下式表示，

$$N_{Ag}=k_{Ag}a(p_A-p_{Ai}) \tag{7-11}$$

气液界面上有式(7-10) 成立。液膜内的传质速率

$$N_{AL}=k_{AL}a(c_{Ai}-c_A) \tag{7-12}$$

若液相内 A 和 B 两组分进行二级反应，本征反应速率

$$(-R_A)=kc_Ac_B \tag{7-13}$$

$$(-R_B)=b(-R_A) \tag{7-14}$$

式中，b 为反应 A(G)+bB(L)⟶pP(L)中的化学计量系数。在定态操作条件下反应器中上述三种速率始终是相等的，由此可得到气液反应的宏观速率式

$$(-R_A)=\frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a}+\frac{1}{k_{AL}a}+\frac{H_A}{kc_B(1-\varepsilon_g)}}\cdot p_A \tag{7-15}$$

式中　a——比表面积，m^2/m^3；

k——本征反应速率，$m^3/(mol\cdot s)$；

k_{Ag}——组分 A 的气膜传质系数，$mol/(m^2\cdot Pa\cdot s)$；

k_{AL}——组分 B 的液膜传质系数，m/s；

p_A——组分 A 的气相分压，Pa；

ε_g——气含率。

显然，若已知上述参数，理论上用式（7-15），并结合所选定的反应器模型，就可以进行气液反应器的操作型和设计型计算。但当本征反应速率不像式（7-13）那么简单，即对组分 A 和组分 B 均不是一级，则往往就不能得到如式（7-15）那样简便的宏观反应速率表达式。为了便于应用和分析，工程上常用两种方法：① 增强因子法；② 效率因子法（或称液相利用率）来简化处理。

① 增强因子法。把气液反应过程作为伴有化学反应的吸收过程处理，化学反应对传质的贡献用增强因子 E 来描述。增强因子 E 定义为气液反应过程的宏观反应速率（$-R_A$）与通过气液界面的极限（或称最大）物理传质速率的比值，

$$E=\frac{(-R_A)}{k_{AL}ac_{Ai}} \tag{7-16}$$

所以，增强因子法是着重于气液化学反应对传质的增强效应。若能通过计算得到 E，则宏观反应速率就有了如下简单的表达式，

$$(-R_A)=Ek_{AL}ac_{Ai} \tag{7-17}$$

② 效率因子法（或称液相利用率）。因为液膜传质阻力的存在，使得气液界面上的浓度 c_{Ai}与液相主体浓度 c_{AL}之间存在差异，且 $c_{Ai}\geqslant c_{AL}$。所以，把气液反应过程的宏观反应速率（$-R_A$）比作气液反应器体积内极限反应速率（$-r_A$）$_{max}$的折扣率。η 定义为气液反应过程的宏观反应速率（$-R_A$）与反应器体积内极限（或称最大）反应速率（$-r_A$）$_{max}$的比值，

$$\eta=\frac{(-R_A)}{(-r_A)_{max}}=\frac{(-R_A)}{kf(c_{Ai},c_{BL})} \tag{7-18}$$

显然，

$$0<\eta\leqslant 1 \tag{7-19}$$

式中（$-r_A$）为本征反应速率式。当 η 趋近于零，意味着极限反应速率相对于组分 A 的传质速率很大，液膜传质阻力影响很严重（在此时，不能称液膜传质控制，因为在液膜内传质过程和反应过程是平行过程），此时反应基本上在液膜内完成，反应场所的液相利用率很低。当 η 趋近于 1，意味着组分 A 的传质速率相对于极限反应速率较大，液膜传质阻力可以忽略。此时，反应基本上在整个液相中进行，反应场所的液相利用率很高。因此，效率因子 η 既可以表达液膜传质阻力影响的严重性，又可以表达气液反应过程中液相利用的程度。同时，从式（7-18）可知，只要知道 η，宏观反应速率就有了简单的表达式

$$(-R_A)=\eta kf(c_{Ai},c_{BL}) \tag{7-20}$$

为了具体求得增强因子 E 和效率因子 η，不妨引进两个无因次参数：一为参数 α，它为液相总体积和液膜体积之比值 $\alpha=\frac{V_L}{a\delta_L}=\frac{1-\varepsilon_g}{a\delta_L}$；另一个是由日本学者八田四郎次定义的参数 Ha，Ha 称八田（Hatta）数

$$Ha=a\delta_L\left[\frac{1}{D_A}kc_{Ai}^{m-1}c_{BL}^{n}\right]^{1/2}=\frac{1}{k_{AL}}[kD_Ac_{Ai}^{m-1}c_{BL}^{n}]^{1/2} \tag{7-21}$$

式中　m——组分 A 的反应级数；

n——组分 B 的反应级数；

D_A——组分 A 在液相中的扩散系数，m^2/s；

δ_L——液膜厚度，m。

八田数 Ha 的物理意义：

$$Ha^2=\frac{kc_{Ai}^{m}c_{BL}^{n}a\delta_L}{k_{AL}ac_{Ai}}=\frac{\text{液膜中的极限反应速率}}{\text{组分 A 通过界面的极限传质速率}} \tag{7-22}$$

因此，八田数 Ha 可作为气液反应过程中这两个极限速率相对大小的判据。当 $Ha>3$，表示极限反应速率远大于液膜内的极限传质速率，液膜传质过程成为整个过程的主要影响因素，或称液膜传质阻力影响严重，属于反应均在液膜内完成的瞬间或快速反应，如图 7-13 和图 7-14 所示。还需说明的是，若是瞬间反应，且进一步提高液相反应组分 B 的浓度，达到或大于临界浓度 c_{BL}^{S}

$$c_{BL}^{S}=\frac{bk_{Ag}p_A}{k_{BL}}=\frac{bk_{Ag}p_AD_A}{k_{AL}D_B} \tag{7-23}$$

式中，b 为不可逆反应

$$A(G)+bB(L)\longrightarrow pP(L)$$

中组分 B 的化学计量系数。此时整个过程将由液膜传质阻力影响严重转化为气膜传质阻力控制，如图 7-12 所示；当 $Ha<0.02$，表示极限反应速率远小于液膜内极限传质速率，液膜传质速率对过程的影响可忽略不计，反应速率成为整个过程的控制步骤，或称反应控制，属于反应全在液相主体内完成的慢反应，如图 7-15 所示；当 $0.02<Ha<3$，表示极限反应速率与液膜内极限传质速率相当，液膜传质速率和反应速率对整个过程都有影响，属于反应在液膜内和液

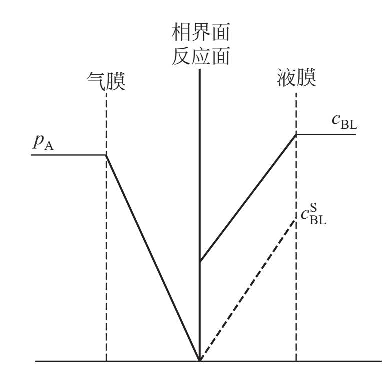


图 7-12　瞬间反应，液膜传质阻力影响严重，反应面在液膜内部

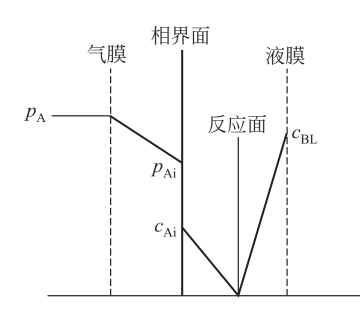


图 7-13　瞬间反应，液膜传质阻力控制，反应面与相界面重合

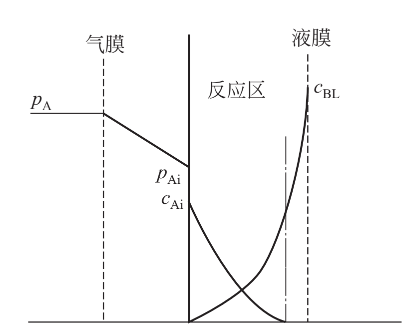


图 7-14　快反应，液膜传质阻力影响严重，反应区域在液膜内部

相主体内都有一定比例的中速反应，如图 7-16 和图 7-17 所示。对应于不同 Ha 数值的若干情况下的增强因子 E 和效率因子 η 的表达式如表 7-10 所示。其中，反应式为 A(G) + bB(L) ⟶ pP (L)，本征动力学方程为

$$(-r_A)=kc_A^m c_B^n \qquad (m,n\ 为正整数) \tag{7-24}$$

$$Ha^*=\frac{1}{k_{AL}}\left[\frac{2}{m+1}kD_A c_{Ai}^{m-1} c_{BL}^n\right]^{1/2} \tag{7-25}$$

$$E_\infty=1+\frac{D_B \cdot D_{BL}}{bD_A \cdot c_{Ai}} \tag{7-26}$$

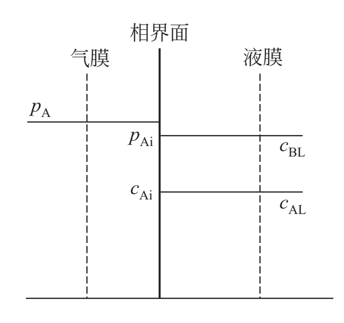


图 7-15 慢反应，反应控制，反应区域在整个液相主体内

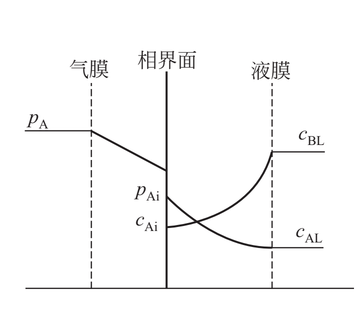


图 7-16 中速反应，反应区域在液膜和部分液相主体内

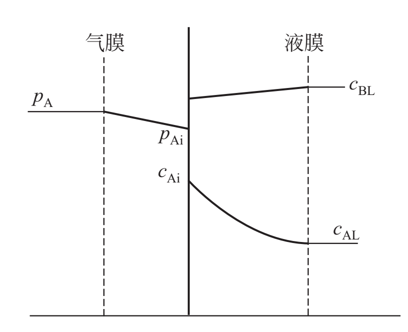


图 7-17 中速反应，反应区域在液膜和部分液相主体内

表 7-10 某些重要气液反应增强因子 E 和效率因子 η 的解析式

反应级数 A m	反应级数 B n	过程条件	增强因子 E	效率因子 η
1	0	$Ha \gg 3$	Ha	$\dfrac{1}{\alpha \cdot Ha}$
1	0	$Ha \ll 0.5$	$\dfrac{\alpha Ha^2}{(\alpha Ha^2-Ha+1)}$	$\dfrac{1}{(\alpha Ha^2-Ha^2+1)}$
1	0	$0.5<Ha<3$	$\dfrac{Ha[Ha(\alpha-1)+\mathrm{th}Ha]}{Ha(\alpha-1)\cdot \mathrm{th}Ha+1}$	$\dfrac{Ha(\alpha-1)+\mathrm{th}Ha}{\alpha Ha[(\alpha-1)\cdot Ha \cdot \mathrm{th}Ha+1]}$
1	1	$Ha \gg 3$	$1+\dfrac{D_B \cdot c_{BL}}{b \cdot D_A \cdot c_{Ai}}$	
1	1	$Ha>3$	$E=\sqrt{\dfrac{Ha^2(E_\infty-E)}{(E_\infty-1)}}\cdot\dfrac{1}{\mathrm{th}\left(Ha^2\sqrt{\dfrac{E_\infty-E}{E_\infty-1}}\right)}$	
m	n		$E=\dfrac{Ha^*\left(\dfrac{E_\infty-E}{E_\infty-1}\right)^{n/2}}{\mathrm{th}\left[Ha^*\left(\dfrac{E_\infty-E}{E_\infty-1}\right)^{n/2}\right]}$	

$$D_A \cdot \frac{d^2 c_A}{dZ^2} = (-r_A)$$
$$D_B \cdot \frac{d^2 c_B}{dZ^2} = b(-r_A) = (-r_B)$$
$$Z = 0 \quad c_A = c_{Ai} \quad \frac{dc_B}{dZ} = 0$$
$$Z = \delta_L \quad c_B = c_{BL}$$
$$-aD_A \frac{dc_A}{dZ} = (-r_A)\Big|_{\substack{c_B = c_{BL} \\ c_A = c_{Ai}}} (1 - \varepsilon_g - a\delta_L)$$

↓

无量纲化

令：$f_A = \frac{c_A}{c_{Ai}}$，$f_B = \frac{c_B}{c_{BL}}$，$y = \frac{z}{\delta_L}$

↓

$$\frac{d^2 f_A}{dy^2} = Ha^2 \cdot f_A^m \cdot f_B^n$$
$$\frac{d^2 f_B}{dy^2} = Ha^2 \cdot b \frac{D_A c_{Ai}}{D_B \cdot c_{BL}} \cdot f_A^m \cdot f_B^n$$
$$y = 0 \quad f_A = 1 \quad \frac{df_B}{dy} = 0$$
$$y = 1 \quad f_B = 1$$
$$-\frac{df_A}{dy} = Ha^2(\alpha - 1) \cdot f_A^m$$

↓

用数值法解上述方程得组分 A 和 B 在
液膜和液相主体中的浓度分布

↓

（宏观反应动力学方程）$(-R_A) = -D_A \frac{dc_A}{dZ}\Big|_{Z=0}$

图 7-18　宏观反应速率计算框图

很显然有了增强因子 E 和效率因子 η，再利用式(7-17) 和式(7-20) 就可以方便地得到宏观反应动力学方程。但在计算过程中，这些解析式的应用范围很有限。为了进行气液反应器的设计计算，不妨利用双膜理论，在液相内离相界面为 Z 处，取一厚度 dZ 的微元体，列出微元体的物料衡算方程，并直接用数值方法求解方程，从而得到宏观反应动力学方程。具体计算框图如图 7-18 所示。其反应式仍假设为

$$A(G) + bB(L) \longrightarrow pP(L)$$

本征反应速率式

$$(-r_A) = kc_A^m c_B^n \qquad (m, n \text{ 为任意数}) \tag{7-27}$$

若反应为复杂反应，则仍可以根据计算框图的思路，用数值方法求得宏观反应动力学方程。

7.2.2.2　物理传质系数和界面积的估算

在进行气液宏观反应动力学方程求取过程中不可避免地要确定物理传质参数，这些物理参数的来源：一是可通过大型冷模实验测定得到（这种大型冷模实验设备，在尺寸上相当于实际气液反应器）；二是通过关联式估算（见表 7-11 和表 7-12），虽然不够正确，但比较实用。

表 7-11　气液传质系数关联式

反应器型式	气膜传质系数 k_{Ag}	液膜传质系数 k_{AL}
	推荐公式	推荐公式
搅拌反应器	$1/k_{Ag}$通常忽略不计 $\frac{k_{Ag}}{RT}=\frac{2D_{Ag}\pi^2}{3d_B}$　cm/s	大气泡，$d_B>4$mm $\frac{k_{AL}d_B}{D_{AL}}=683(d_B)^{1.376}\left(\frac{4d_Bu_t}{\pi D_{AL}}\right)^{1/2}$ 小气泡 $\frac{k_{AL}d_B}{D_{AL}}=2+\left(\frac{d_Bu_t\rho_L}{\mu_L}\right)^{1/2}\left(\frac{\mu}{\rho D_{AL}}\right)_L^{1/3}$ 按下式估算 u_t $u_t=\left(\frac{2\sigma}{\rho_L\bar{d}_B}+\frac{g\bar{d}_B}{2}\right)^{0.5}$
鼓泡流与活塞流(卧式)	$1/k_{Ag}$通常忽略不计	$k_{AL}=5\times10^{-4}(N_{Re})_L^{0.49}$　cm/s
鼓泡反应器	$1/k_{Ag}$通常忽略不计， 如不能忽略，则用搅拌反应器公式	与搅拌反应器相同。 从表 7-12 估算 d_B， $k_{AL}=0.5g^{5/8}D_{AL}^{1/2}\left(\frac{\rho_L}{\sigma}\right)^{3/8}d_B^{1/2}$
填料塔	$\frac{k_{Ag}RT}{a_tD_{Ag}}=5.23\left(\frac{G_g}{a_t\mu_g}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu}{\rho D_A}\right)_g^{1/3}(a_tD_p)^{-2.0}$	$k_{AL}\left(\frac{\rho_L}{\mu_{Lg}}\right)^{1/3}=0.0051\left(\frac{G_L}{a_w\mu_L}\right)^{2/3}\left(\frac{\mu}{\rho D_A}\right)_L^{-1/2}(a_tD_p)^{0.4}$
筛板	$k_{Ag}=(1\sim4.5)\times10^{-4}$mol/(cm^2·s·atm)， 取决于塔板设计与泡沫层深度	$k_{AL}=0.31\left(\frac{g\mu_L}{\rho_L}\right)^{1/3}\left(\frac{\rho D_A}{\mu}\right)_L^{2/3}$

注：表中物理的量纲用以下三者表示：L＝长度，M＝质量，t＝时间。

a_t——每单位体积中填料的总面积，L^{-1}；a_w——每单位体积填料的润湿表面，L^{-1}；

d_B——气泡直径，L；D_{Ag}——气相 A 组分的分子扩散系数，$L^2\cdot t^{-1}$；

D_{AL}——气相 A 组分在液相中的分子扩散系数，L^2/t；D_p——填料的公称尺寸，L；

G_g——气体质量流速，$M/(t\cdot L^2)$；G_L——液体质量流速，$M/(t\cdot L^2)$；

N_{Re}——雷诺数；u_t——终端速度，L/t；

ρ_L——液体密度，M/L^3；μ——黏度，ML/t；

σ——表面张力，M/t^2。

表 7-12　比表面积和气含率关联式

反应器型式	比表面积 a （相界面积/混合物体积）	气含率 ε_g （气体体积/混合物体积）
搅拌反应器	$a=1.44\left[\frac{\left(\frac{Pe}{V_L}\right)^{0.4}\rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}}\right]\left[\frac{u_{0g}}{u_{0g}+u_t}\right]^{0.5}$ cm^{-1} $d_B=\frac{6\varepsilon_g}{a}$	$\varepsilon_g=0.0216\left[\frac{\left(\frac{Pe}{V_L}\right)^{0.4}\rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}}\right]\times\left[\frac{u_{0g}}{u_{0g}+u_t}\right]^{0.5}\times\left[\frac{u_{0g}\varepsilon_g}{u_t+u_{0g}}\right]^{0.5}$
	式中 Pe(当量功率)＝$(P_a)_g+C_1P_g$，$(P_a)_g$ 和 P_g：机械搅拌输入功率和分散气泡所需功率；C_1：经验校正项，在工业反应器中该项可忽略不计，在小反应器中该项为 0.3～0.05。u_t 的方程式见表 7-11 中的鼓泡反应器	

续表

反应器型式	比表面积 a（相界面积/混合物体积）	气含率 ε_g（气体体积/混合物体积）
鼓泡反应器低气速	$a=\dfrac{6\varepsilon_g}{\bar{d}_B}$	$\varepsilon_g=\dfrac{u_{0g}}{u_t+u_{0g}}$ $u_t=\left(\dfrac{2\sigma}{\rho_L\bar{d}_B}+\dfrac{g\bar{d}_B}{2}\right)^{0.5}$
通用关联式（塔径到 60cm）$\varepsilon_g<0.14$	$aD=\left(\dfrac{1}{3}\right)\left(\dfrac{gD^2\rho_L}{\sigma}\right)^{0.5}\left(\dfrac{gD^3\rho_L}{\mu_L^2}\right)^{0.1}\cdot\varepsilon_g^{1.13}$ $d_B=\dfrac{6\varepsilon_g}{a}$	$\varepsilon_g=0.14\left(\dfrac{gD^2\rho_L}{\sigma}\right)^{0.113}\times\left(\dfrac{gD^3\rho_L^2}{\mu_L^2}\right)^{0.075}\left(\dfrac{u_{0g}}{\sqrt{gD}}\right)^{0.9}$
填料塔	$\dfrac{a}{a_t}=1-\exp\left\{-1.45\left(\dfrac{\sigma_C}{\sigma}\right)^{0.75}\left(\dfrac{G_L}{a_t\mu_L}\right)^{0.1}\left(\dfrac{G_L^2a_t}{\rho_L^2g}\right)^{-0.05}\left(\dfrac{G_L^2}{\rho_L\sigma\cdot a_t}\right)^{0.2}\right\}$	
筛板塔	取决于液体性质和温度	

注：$\bar{d}_B$——气泡离鼓泡反应器直径与稳定直径的几何平均值，L；D——反应器直径，L；u_{0g}——气体表观速度，L/t；σ_C——填料的临界表面张力，M/t²；其它参数说明与表 7-11 相同。

7.2.2.3　气-液反应器的选择原则

选择一个合适的反应器主要原则是：① 具有大的生产能力；② 对具体的气液反应具有高的选择率和收率；③ 操作稳定。

为了强化反应器的生产能力，从动力学角度出发，就必须提高宏观反应速率。从气液宏观反应动力学的讨论可知，无论是效率因子法还是增强因子法均取决于两个无因次参数 Ha 和 α，因此必须选择合适的这两个参数值。而这两个参数又与所选择的气液反应器型式有关，不同的气液反应器的 α 值是不同的（见表 7-9），液膜传质系数 k_{AL} 的计算式也是不同的（见表 7-11）。比如对无因次参数 α 而言，鼓泡塔比填料塔大 100 倍左右。作为一种说明，不妨分析拟一级简单瞬间快速反应，其宏观反应动力学速率（$-R_A$）以效率因子法可表达为

$$(-R_A)=\eta kc_{Ai}=\frac{1}{Ha\alpha}kc_{Ai} \tag{7-28}$$

这里暂时不考虑温度效应和浓度效应。由于反应属瞬间快速反应，$Ha\gg3$。由式（7-28）可知，要使所选反应器有较高的宏观反应速率提高，就必须降低 α，即低 α 的反应器都是有利于 R_A 的增强。根据表 7-9，可选择喷雾塔，$\alpha=2\sim10$，和填料塔，$\alpha=10\sim100$。对于气液复杂反应，除了考虑提高宏观反应速率外，还需要考虑所选的反应器型式对反应选择率和收率的影响。由于各种型式的反应器，气液两相均具有不同的流型。比如，在鼓泡塔内，液相几乎是全混的，塔径愈大，返混也愈大，显然对于串联反应和平行反应的主反应级数高的反应是不利的，造成的后果使选择率下降。再加上气液传质所造成的结果使反应场所气相组分 A 的浓度下降（对瞬间或快速反应还应考虑组分 B 的浓度下降）也形成对选择率的影响。因此，对气液复杂反应必须结合反应的浓度效应选择反应器的型式。除此以外，对强放热反应，还必须考虑所选反应器的热稳定性和温度效应对选择率和收率的影响，可采用内冷或外冷等技术手段，保证反应器有足够的换热面积和最优的反应温度，使之稳定操作。总之反应器最佳型式的选择需综合反应特征与传递特征两方面的关系来考虑，从而达到前面三个主要原则所要求的条件。

7.2.3 气-液反应器的设计

7.2.3.1 填料塔反应器

填料塔反应器在设备结构上与一般吸收塔相同，设计计算方法也相类似。

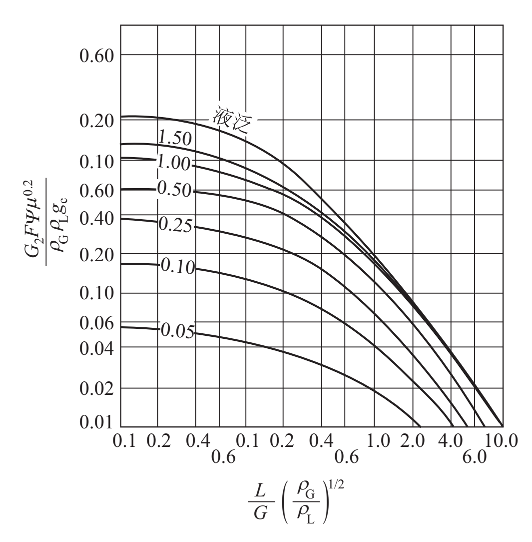


图 7-19 填料塔压降通用关联图

图中，

G——气体质量流速，$lb/(ft^2 \cdot s)$；

L——液体质量流速，$lb/(ft^2 \cdot s)$；

ρ_L——液体密度，lb/ft^3；

ρ_G——气体密度，lb/ft^3；

μ——液黏度，cP；

Ψ——液体密度的校正因子，系水与液体密度之比；

g_c——重力加速度，$g_c=32.2ft/s^2$；

F——填料因子

(1) 塔直径和压力降

用图 7-19 和表 7-13 可以确定在给定的 L/G 和压力降时的气体空塔气速。然而用这一空塔气速确定相应的塔径。填料塔（吸收塔）压降应限制在每米填料 204～408Pa，起泡系统和污浊液体则采用较低值。纵坐标参数 F 为填料因子，其值见表 7-13。表 7-13 中填料尺寸的选取需依据填料尺寸对塔径的比例：拉西环填料不大于 1/30；马鞍型填料不大于 1/15；鲍尔环不大于 1/10～1/15。

(2) 填料高度

假定塔处于等温操作，气液两相均为理想平推流，塔内总压 p_T 恒定，并设反应为

$$A(气)+bB(液)\longrightarrow pP(液)$$

总压为

$$p_T=p_A+p_B+\cdots+p_I \tag{7-29}$$

液相总浓度为

$$c_T=c_{AL}+c_{BL}+\cdots+c_{IL} \tag{7-30}$$

式中，G_M 和 L_M 分别表示单位塔截面上的气液衡分子流量，而 G_{MI} 及 L_{MI} 代表其中惰性组分的流量。

定义：

$$Y_A=p_A/p_I \tag{7-31}$$

$$X_B=c_{BL}/c_{IL}$$

对化学吸收情况，物料衡算式为

$$G_{MI}dY=-\frac{1}{b}L_{MI}dX_B \tag{7-32}$$

$$G_{MI}d(p_A/p_I)=-\frac{L_{MI}}{b}d\left(\frac{c_{BL}}{c_I}\right)$$

$$d\left(\frac{G_M p_A}{p_T}\right)=-\frac{1}{b}d\left(\frac{L_M c_{BL}}{c_T}\right) \tag{7-33}$$

对图 7-20 所示的微元作物料衡算，可得

$$G_{MI}dY_B=-\frac{1}{b}L_{MI}dX_B=(-R_A)dH \tag{7-34}$$

则填料高度 H 为

$$H=G_{MI}\int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}}\frac{dY_A}{(-R_A)}=\frac{L_I}{b}\int_{X_{B2}}^{X_{B1}}\frac{dX_B}{(-R_A)} \tag{7-35}$$

表 7-13　典型的填料因子 F

填　　料	公称尺寸/in					
	$\left(\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{4}\right)$	1	$\left(1\frac{1}{2}\right)$	2	3
拉西环填料						
陶瓷	640	255	160	95	65	36
金属(1/16in 壁厚)	300	230	137	83	57	32
石墨	410	280	160	130	65	36
Berl 弧鞍形填料(陶瓷)	240	170	110	65	45	
鲍尔环填料						
金属			48	28	20	16 $\left(3\frac{1}{2}\right)$
塑料			52	40	25	16 $\left(3\frac{1}{2}\right)$
Intalox 矩鞍形填料						
陶瓷(平)	200	145	98	52	40	22
陶瓷(扇贝形边缘)					60	30
塑料(扇贝形边缘)			33		21	16

对于低浓度气体，$p_I \approx p_T$，$G_M \approx G_{MI}$，$c_{IL} \approx c_T$，$L_M \approx L_{MI}$，故有

$$G_{MI}\mathrm{d}(p_A/p_T) = -L_{MI}\mathrm{d}(c_{BL}/c_T) \tag{7-36}$$

式（7-33）可变为

$$H = \frac{G_{MI}}{p_T}\int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{\mathrm{d}p_A}{(-R_A)} = \frac{L_{MI}}{bc_T}\int_{C_{BL2}}^{C_{BL1}} \frac{\mathrm{d}c_{BL}}{(-R_A)} \tag{7-37}$$

式中（$-R_A$）为宏观反应速率方程。这样，只要规定了塔进出口的组成，便可根据宏观反应速率方程求出填料层的高度。计算时一般需用图解法或数值积分。至于宏观反应速率式中所需的 k_{Ag} 和 k_{AL} 可根据表 7-11 提供的气、液传质系数关联式求得。

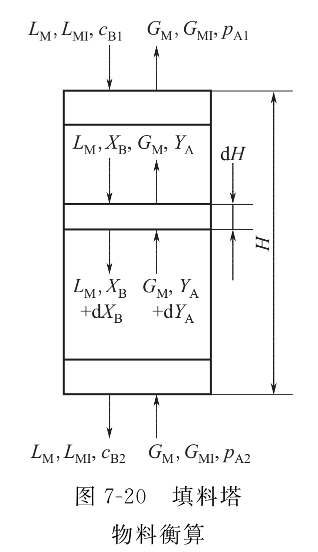


图 7-20　填料塔物料衡算

7.2.3.2　鼓泡塔反应器

鼓泡塔反应器（图 7-21）是使气体通过气体分布器在液相中鼓泡，产生气-液接触界面和湍动的一种气液反应器。这类反应器结构简单而造价便宜，液体流向或与气体相同或与气体相反，但以并流为多。由于在工业鼓泡反应器中，液相返混是常见的现象，因此可以采用液体完全混合而气体为活塞流的反应器模型。这种简化模型工程上是能够接受的。因为反应体系的参数十分缺乏，某些参数往往需采用估算方法得到，本身缺乏精确性，再加上复杂流动过程的微分方程边界条件很难确定，因此要求数学模型能精确地描述反应过程是十分困难的。所以，采用以实验室小试为基础的半经验半理论的设计方法相当普遍。下面予以简单介绍。

Ⅰ. 半连续鼓泡反应塔的基本设计方程

半连续鼓泡反应塔为液体留存在塔内，气体连续通过。

(1) 反应时间 t_r

一般气相传质阻力可以忽略，气相中组分的分压可当作常数。对反应

$$\mathrm{A(气)} + b\mathrm{B(液)} \longrightarrow p\mathrm{P(液)}$$

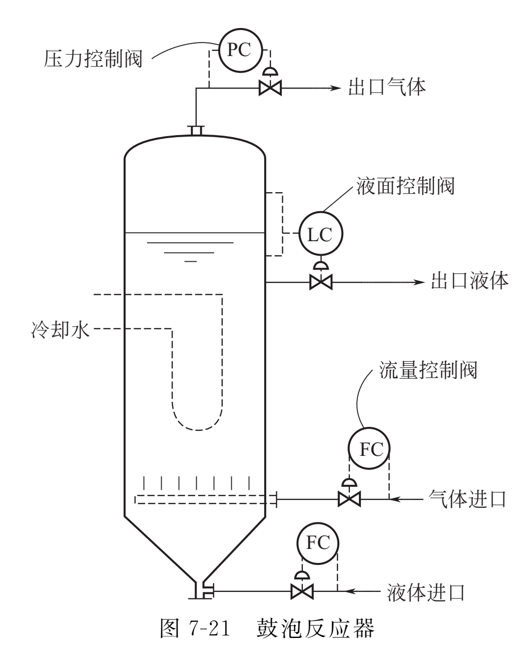


图 7-21　鼓泡反应器

中的组分 B 作物料衡算，可得

$$(V_L+V_G)(-R_B)\mathrm{d}t+\mathrm{d}n_{BL}=0 \tag{7-38}$$

$$-(1-\varepsilon_{0g})\frac{\mathrm{d}c_{BL}}{\mathrm{d}t_r}=(-R_B)=b(-R_A) \tag{7-39}$$

当组分 B 的浓度从 c_{BL0}降到 c_{BL}，所需时间 t_r 为

$$t_r=-(1-\varepsilon_{0g})\int_{c_{BL0}}^{c_{BL}}\frac{\mathrm{d}c_{BL}}{b(-R_A)} \tag{7-40}$$

式中，$(-R_A)$ 为宏观反应速率式。它可根据式（7-17）和式（7-20）表示。且由于 p_A 设为常数，则 c_{Ai}亦可认为恒定不变，若本征反应速率式可由简单的整幂级数形式表示，则式（7-40）的解析式将是相当简单。否则无解析式，则需根据图 7-18 宏观反应速率计算框图和式（7-40）联立求解得到最终反应时间 t_r。

式(7-40）中，ε_{0g}为液体不作连续流动时的静态气含率。它与连续流动时的动态气含率 ε_g 的关系为，$\varepsilon_g=\varepsilon_{0g}\left(1-\frac{u_{0L}}{u_{0g}}\cdot\frac{\varepsilon_g}{1-\varepsilon_g}\right)$。其中，$u_{0L}$、$u_{0g}$分别为空塔液速、空塔气速。当空塔液速<0.06m/s，$\varepsilon_g\approx\varepsilon_{0g}$。$\varepsilon_{0g}$可通过测量静液层高度 H_0 和通气时液层高度 H 来计算。

$$\varepsilon_{0g}=\frac{V_g}{V_L+V_g}=\frac{V-V_L}{V}=\frac{H-H_0}{H} \tag{7-41}$$

式中　V_g——反应器中气相体积，m^3；

V_L——反应器中液相体积，m^3。

（2）反应液体积 V_L

当规定了生产能力、原料的转化率和产品的收率后，算出每小时所需的液体体积，乘以每一操作周期所需的小时数，即为塔内反应液的体积 V_L。

当产物是气态，作为液相催化剂的反应速率恒定，同时一般气膜阻力又可忽略的情况下，则可按如下方法计算 V_L。如图 7-22 取相当于容积为 $\mathrm{d}V_L$ 的微元作组分 A 的物料衡算，

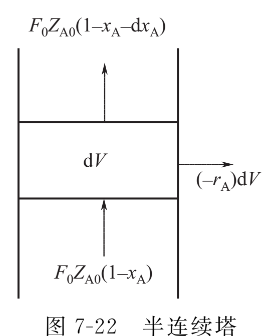


图 7-22　半连续塔物料衡算

得

$$F_0Z_{A0}(1-x_A)-F_0Z_{A0}(1-x_A-\mathrm{d}x_A)=(-R_A)\mathrm{d}V$$

则

$$F_0Z_{A0}\mathrm{d}x_A=(-R_A)\mathrm{d}V \tag{7-42}$$

积分得

$$V=F_0Z_{A0}\int_{x_{A0}}^{x_{Af}}\frac{\mathrm{d}x_A}{(-R_A)} \tag{7-43}$$

∵

$$V=V_L+V_g \tag{7-44}$$

$$V_L=(1-\varepsilon_{0g})F_0 Z_{A0}\int_{x_{A0}}^{x_{Af}}\frac{dx_A}{(-R_A)} \tag{7-45}$$

式中　F_0——进料流率，mol/s；

Z_{A0}——进料中组分 A 的分率，n_{A0}/n_0。

对于气相中的第二反应组分 B，也可用同样方法算出达到它的转化率所需的液相体积，然而选其大者。

Ⅱ. 连续鼓泡塔反应器的基本设计方程

(1) 鼓泡反应塔塔高 H

假定反应模型不变，塔内压力随塔高呈线形变化，即

$$p=p_0+(H-H_R)g[(1-\varepsilon_g)\rho_L+\varepsilon_g\rho_g]\approx p_0+(H-H_R)g\rho_L(1-\varepsilon_g) \tag{7-46}$$

式中，p_0 为鼓泡反应塔塔顶气相压力。对图 7-23 所示的微元作物料衡算，可得

$$G_{MI}dY_A=(-R_A)S_T dH_R \tag{7-47}$$

∵　液体为全混，

∴
$$c_{BL}=c_{BL0}-\frac{bG_{MI}}{v_L}(Y_{A0}-Y_{Af}) \tag{7-48}$$

若宏观反应速率式涉及到 c_{Ai}，则

$$c_{Ai}=H_A p_A=H_A p\frac{Y_A}{1+Y_A} \tag{7-49}$$

式(7-47) 的边界条件

$$H_R=H,\ Y_A=Y_{Af}$$
$$H_R=0,\ Y_A=Y_{A0}$$

积分得

$$H=\frac{G_{MI}}{S_T}\int_{Y_{A0}}^{Y_{Af}}\frac{dY_A}{(-R_A)} \tag{7-50}$$

图 7-23　连续鼓泡塔物料衡算

式中　G_{MI}——惰性气体的衡分子流率，mol/(m^2·s)；

S_T——鼓泡反应塔的截面积，m^2。

从式(7-50) 可见，塔高 H 既与宏观反应速率 $(-R_A)$ 有关，也与塔的截面积 S_T 有关。因此如何合理选择 S_T 与 H，必须先确定鼓泡反应塔的直径。

(2) 鼓泡反应塔的直径与空塔速度

理论上，鼓泡反应塔直径 D 与空塔气速 u_{0g} 有关，这是由于鼓泡塔内的容积传质系数 $k_{LA}\cdot a$ 随空塔气速而变化。在一定范围内，空塔气速 u_{0g} 越大，$k_{LA}\cdot a$ 越大，传质效果越好，但也不能为了追求高的空塔气速 u_{0g} 而极端地减小塔径 D 从而使鼓泡反应塔的长径比 H/D 很大。一般取 $3<H/D<12$。所以如何选取最优的空塔气速 u_{0g} 和塔径 D，以保证塔内气液两相处于有利的传质状态。其最主要的判据为

a. 对复杂反应，最优的空塔气速就是要保证最终能得到高的反应选择率和收率；

b. 对简单反应，最优的空塔气速就是要使反应器内有高的宏观反应速率，从而使反应器的体积最小。

现举例说明如何对简单反应选取最优的空塔气速和塔径。鼓泡反应器的体积

$$V_R=V_L+V_g+V_E+V_H \tag{7-51}$$

式中的气相体积 V_g 如下式所给

$$V_g = V_L \frac{\varepsilon_g}{1-\varepsilon_g} \tag{7-52}$$

式中，V_E 为液面以上除雾沫用的分离空间，其高度为 H_E，可取 $H_E=\Psi D$，Ψ 一般可取值 0.75，但 H_E 最低应为 1m。于是

$$V_E = \frac{\pi}{4} D^2 \Psi D = \frac{\pi}{4} D^3 \Psi \tag{7-53}$$

V_H 是顶盖部分所占的空间

$$V_H = \pi D^3 / 12\phi \tag{7-54}$$

对球形顶盖，$\phi=1.0$；对 2∶1 的椭圆顶盖，$\phi=2.0$。将式(7-52) ～式(7-54) 代入式(7-51)，得

$$V_R = \frac{V_L}{1-\varepsilon_g} + \frac{\pi}{4} D^3 \Psi + \frac{\pi D^3}{12\phi} \tag{7-55}$$

$$D = \sqrt{v_g \Big/ \frac{\pi}{4} u_{0g}} \tag{7-56}$$

式中　D——鼓泡反应塔直径，m；

　　v_g——气体体积流量。

对半连续鼓泡塔反应器，气含率 ε_{0g} 可用下式计算，

$$\varepsilon_{0g} = (1/u_t)[\zeta u_{0g}/(1+0.0656\zeta u_{0g})] \tag{7-57}$$

式中，ζ 为体系的物性校正因子

$$\zeta = [(1/\rho_L)(72/\sigma)]^{1/3} \tag{7-58}$$

u_t 为气泡自由浮升速度

$$u_t = \left[\frac{4}{3}\frac{g(\rho_L-\rho_g)d_B}{C_D\rho_L}\right]^{1/2} \approx \left(\frac{4}{3}\frac{g d_B}{C_D}\right)^{1/2} \tag{7-59}$$

式中，C_D 为曳力系数，一般取 $C_D=0.68$～0.773。在通常范围内，气泡直径 $d_B=0.32$～0.64cm，实测值 $u_t=24.4$～24.7cm/s。将式(7-56) ～式(7-58) 代入式(7-55)，得

$$V_R = \frac{V_L}{1-(1/u_t)[\zeta u_{0g}/(1+0.0656\zeta u_{0g})]} + \frac{\xi}{(\zeta u_{0g})^{3/2}} \tag{7-60}$$

其中

$$\xi = 0.378(v_g\zeta)^{3/2}(3\Psi+1/\phi) \tag{7-61}$$

由式 (7-60) 可见，对于给定的鼓泡反应塔和物性体系，半连续鼓泡塔反应器的体积 V_R 与空塔气速 u_{0g} 成函数关系，应当存在一个使反应塔最小的最优空塔速度 u_{0g} 值。所以对式 (7-60) 求导，并令 $dV_R/d(\zeta u_{0g})=0$ 可得最优空塔气速 u_{0g}

$$\zeta u_{0g} = \left[1+\left(0.0656-\frac{1}{u_t}\right)\zeta u_{0g}\right]^{4/5} \left(\frac{3}{2}\frac{\xi}{V_L} u_t\right)^{2/5} \tag{7-62}$$

对连续鼓泡反应塔，气含率 ε_g 有下述关系式

$$\varepsilon_g/(1-\varepsilon_g)^4 = C B_0^{1/8} Ga^{1/12}\left(u_{0g}/\sqrt{gD}\right) \tag{7-63}$$

式中，B_0 = Bond 数 $= gD^2\rho_L/\sigma_L$；Ga = Galilei 数 $= gD^3/v_L^2$。

对纯液体和非电解质溶液，$C=2.0$；对电解质溶液，$C=0.25$；由式(7-55) 和式(7-56) 可知

$$V_{\mathrm{R}}=\frac{V_{\mathrm{L}}}{1-\varepsilon_{\mathrm{g}}}+0.376v_{\mathrm{g}}^{3/2}(3\Psi+1/\phi)u_{0\mathrm{g}}^{3/2} \tag{7-64}$$

由式（7-63）和式（7-64）可知，对于给定的连续鼓泡塔反应器和物理体系，塔体积 V_{R} 与空塔气速 $u_{0\mathrm{g}}$ 也成函数关系，也应当存在一个使反应塔最优的空塔气速 $u_{0\mathrm{g}}$ 值，但式（7-63）中 ε_{g} 与 $u_{0\mathrm{g}}$ 是成隐函数关系，所以对式（7-64）的导数可写成

$$\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}u_{0\mathrm{g}}}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{g}}}\left(\frac{V_{\mathrm{L}}}{1-\varepsilon_{\mathrm{g}}}\right)\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{g}}}{\mathrm{d}u_{0\mathrm{g}}}+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u_{0\mathrm{g}}}\left[0.376v_{\mathrm{g}}^{3/2}(3\Psi+1/\phi)/u_{0\mathrm{g}}^{3/2}\right] \tag{7-65}$$

将隐函数式（7-63）写成

$$f=\frac{\varepsilon_{\mathrm{g}}}{(1-\varepsilon_{\mathrm{g}})^{4}}-CB_{0}{}^{1/8}Ga^{1/12}\left(u_{0\mathrm{g}}/\sqrt{gD}\right) \tag{7-66}$$

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{g}}}{\mathrm{d}u_{0\mathrm{g}}}=-\frac{\partial f/\partial u_{0\mathrm{g}}}{\partial f/\partial\varepsilon_{\mathrm{g}}} \tag{7-67}$$

将式(7-67）代入式(7-65)，同时令 $\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}u_{0\mathrm{g}}}=0$，得

$$u_{0\mathrm{g}}=\left[\frac{0.564v_{\mathrm{g}}^{3/2}(3\Psi+1/\phi)(1+\xi\varepsilon_{\mathrm{g}})}{(1-\varepsilon_{\mathrm{g}})^{3}V_{\mathrm{L}}}\right]^{2/5} \tag{7-68}$$

再结合式(7-65)，可最终求得最优空塔气速 $u_{0\mathrm{g}}$。

有了最优空塔气速 $u_{0\mathrm{g}}$，再根据式(7-56）就可最终求得鼓泡塔反应器的直径。应说明的是，用上述方法求得的 $u_{0\mathrm{g}}$ 还需在中试放大中检验。这因为所使用的气含率与空塔气速的经验关联式有很大的局限性，同时文献报道的即使在相同等条件下的气含率实验数据亦会相差很大。究其原因是气含率对体系中的杂质特别敏感，而杂质量又很难控制。因此，在实际设计中往往还是利用等空塔气速放大原则，以模拟设备数据为基础来确定塔径。

Ⅲ. 以小试为基础的鼓泡塔反应器的经验放大设计

如上所述，由于鼓泡塔反应器的数学模拟放大十分复杂，涉及的一系列传递和反应参数不易求取，即使通过大型冷模试验和小试动力学实验研究取得了反应参数和传递参数，但在建立数学模型时还需作一系列假设，结果造成放大设计计算不准确。因此，以实验室小试为基础的鼓泡反应器的经验放大设计往往还是十分有用的。

以实验室小试为基础的鼓泡塔反应器经验放大步骤。

（1）设计方程

在鼓泡塔反应器的开发初期，即小试阶段，往往喜用半连续法进行小试实验研究，这是由于设备简单、试验费用低，操作方便易于获得工艺数据。这种实验结果常以如图 7-24 所示。实际上，把半连续操作放大后改为连续操作，其操作是在如图 7-24 所示的曲线 c_{p}-t_{R} 上的某个固定点 A 进行的。即连续操作反应器是模拟半连续操作鼓泡反应器的一个点进行操作。根据物料衡算有

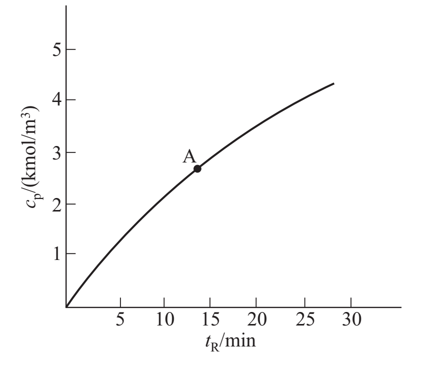


图 7-24　半连续鼓泡塔反应器 c_{p}-t_{R} 曲线

$$c_{\mathrm{p}}v_{\mathrm{L}}=V_{\mathrm{L}}W \tag{7-69}$$

式中　v_{L}——液相体积流率，$\mathrm{m^3/s}$；

V_{L}——液相体积，$\mathrm{m^3}$；

c_p——产物浓度，kmol/m^3；

W——空时收率，kmol 产物/(m^3·s)。

连续操作的 v_L/V_L 数据可由式(7-69) 求得，而式(7-69) 中的数据 W 和 c_p 就是半连续操作在 A 点上的数据。当然，曲线上的任何一点均满足式(7-69)，这就是半连续操作鼓泡塔反应器与连续操作鼓泡塔反应器之间的联系。因此，可把图 7-24 和式(7-69) 结合起来，用选定的数据 W 等（W 值是图 7-24 中曲线上各点的导数值）作为工业连续鼓泡塔反应器的设计数据。根据反应器的生产能力 Q 和反应的收率 φ 以及从图 7-24 上选择的最佳操作空时收率 W_{opt}，就可由下式求得工业鼓泡塔反应器的液相体积 V_L

$$V_L = Q/(W_{opt}\varphi) \tag{7-70}$$

反应器的液相体积流率为

$$v_L = V_L W_{opt}/c_p \tag{7-71}$$

式中，W_{opt}和 c_p 是所选择的最佳点上对应值。

(2) 最佳空时收率 W_{opt}的选择

从图 7-24 可见，并不是任一点都可作为连续鼓泡塔反应器的操作条件，如 c_p 值太小，单程转化率就会过低，从而使后处理工段负荷增加。因而对连续反应器来讲，不仅要求 W 有高的值，而且要求单程转化率也要高，最佳值可用 $W_{opt}c_p = \max$ 确定。为此把图 7-24 和式(7-69) 结合起来，以图 7-24 中的一系列点的 Wc_p 值对 v_L/V_L 值作图，可求得 $W_{opt}c_p$ 为最大时相对应的点。除此以外，有时可考虑实际情况（如选择率等）选择一组适宜的 W 和 c_p 作为最佳点。

(3) 塔高和塔径的确定原则

利用对半连续鼓泡塔反应器所选择的 W_{opt}和 c_p 等数据，可确定工业鼓泡反应塔的液相体积 V_L。为了保证工业鼓泡反应塔的 W_{opt}达到半连续鼓泡反应塔的 W_{opt}值，就必须保证传质条件与小试相同，即保证气体能在液相中充分扩散，则必须使鼓泡反应塔内有足够的液柱高度，以满足气体有一定的停留时间。气体的停留时间与气泡上升速度等因素有关，问题在于如何选择一个合适的空塔速度。方法有：a. 采用小试的空塔气速，同时保持适当的高径比，一般可取 $3<H/D<12$，放大时允许再适当增大空塔气速，以强化传质；b. 在无其它途径可循时，空塔气速可采用经验值，如对烃类液相氧化反应器，其空塔气速 u_{0g}可取在 $0.028\text{m/s}<u_{0g}<0.083\text{m/s}$，但在个别情况下可取达 0.69m/s；发酵工业中，空塔速度 u_{0g}在 $0.004\text{m/s}<u_{0g}<0.017\text{m/s}$ 之间。

鼓泡反应塔的塔径 D 可用下式计算，

$$D = \sqrt{v_g \Big/ \left(\frac{\pi}{4}u_{0g}\right)} \tag{7-72}$$

式中　v_g——气相流率，m^3/s；

u_{0g}——空塔速度，m/s。

液相高度 H_L 和气液高度 H

$$H_L = V_L \Big/ \left(\frac{\pi}{4}D\right) \tag{7-73}$$

$$H = H_L/(1-\varepsilon_g) \tag{7-74}$$

若选择的空塔气速 u_{0g}不当，使 H/D 不在合适的范围内（3～12），则需调整 u_{0g}。气含率 ε_g 可根据表 7-12 的关联式计算得到。

Ⅳ. 连续搅拌鼓泡釜式反应器

对于大多数连续搅拌鼓泡釜，可以认为气相和液相均为全混流。在这种情况下，基本设计方程比较简单，无须建立微分方程，因为 c_{AL} 和 c_{BL} 在整个反应器内均一的，反应速率为常数，所以可以对整个反应器作物料衡算。

(1) 设计方程

$$V_L(-R_B)=v_L\rho_B/M_B \tag{7-75}$$

$$(-R_B)=b(-R_A)$$

$$k_{AL}a(c_{Ai}-c_{AL})-\frac{v_L}{V_L}c_{AL}=b(-R_A) \tag{7-76}$$

式中　c_{Ai}——液相体积中与 p_A 分压对应的平衡浓度，kmol/m³；

c_{AL}——液相体积中 A 组分的含量，kmol/m³；

M_B——液相组分 B 的摩尔质量，kg/kmol；

V_L——液相体积，m³；

ρ_B——液相组分 B 的密度，kg/m³；

v_L——液相进料体积流量，m³/s。

(2) 反应器的直径和高度

由式(7-75) 和式(7-76) 得到的只是反应器的液相体积 V_L，要确切计算反应器的体积 V、反应器的直径 D 和高度 H 以及搅拌桨的直径 d 还需知道反应器的气含率 ε_g，它们之间有如下关系式

$$V=V_L/(1-\varepsilon_g) \tag{7-77}$$

反应器的直径 D 和高度 H 可采用相等原则来计算

$$D=H=\left[V\Big/\frac{\pi}{4}\right]^{1/3} \tag{7-78}$$

$$d=\frac{1}{3}D \tag{7-79}$$

因此，为了求取 ε_g 和 $k_{AL}a$ 等有关参数，可按照大于临界搅拌转速时的有关经验式或按照表 7-11 和表 7-12 所给的有关经验式计算。

Ⅴ. 多段板式塔反应器

板式塔反应器有很大的操作弹性，所以适用于气体或液体负荷有波动的场合，或处理量预见会有很大变动的场合。在处理需要有良好冷却的场合，板式塔就容易做到。冷却管可以直接设在塔板上。而填料塔要做到这一点需专门设计冷却板。这样一来，填料塔就失去原来内部结构简单的优点。

(1) 优选的塔板型式

浮阀塔板是一种优选的理想板型，因为它有很宽的操作弹性。蒸汽负荷决定浮阀在一定范围内的开度：蒸汽负荷提高则浮阀上升，反之则下降。若允许有较小的弹性时，可采用普通筛板，这种结构比较简单，投资节省。而泡罩塔板，价格高而操作弹性又比浮阀塔板低。

(2) 板式塔的直径和压降

像填料塔一样，板式塔的塔径是按液泛速度的百分数来设计的。图 7-25 可用来估算所有上述三种板型的液泛速度。对于不起泡沫的系统，推荐的塔径按液泛速度 u_{VN} 的 80%～85% 设计。而很多吸收液多有起泡的倾向，这就会降低降液管和塔板的处理能力。推荐的塔径按液

返速度的60%设计。在起泡系统中，降液管应取得大一些，以使液体的停流时间增加，便于气液分离。速度 u_{VN} 是根据净表观面积（塔的截面积减去降液管的面积）而定。当液体的表面张力不是 20dyn/cm 时，应对 u_{VN} 进行校正

$$\frac{u_{VN}}{(u_{VN})_{20}}=\left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2} \tag{7-80}$$

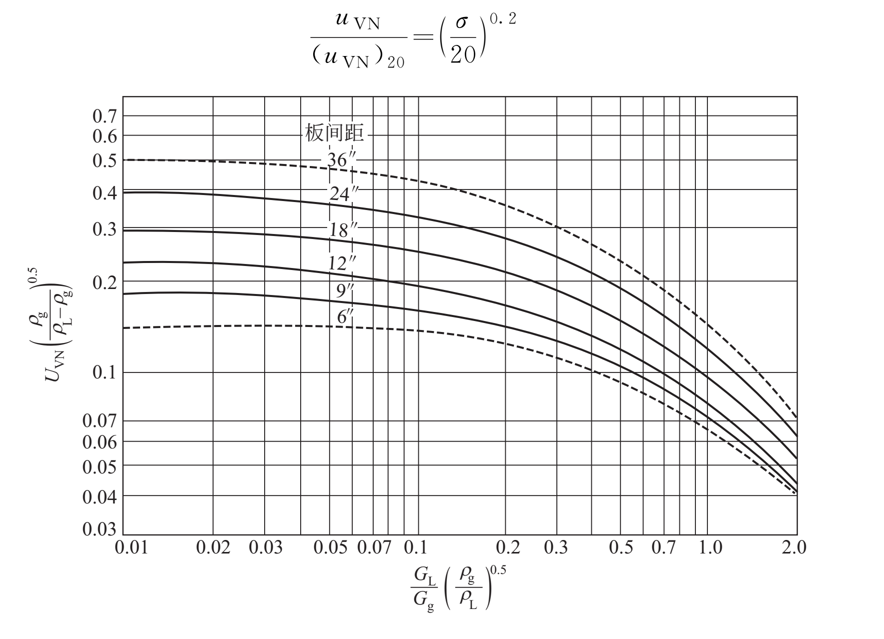


图 7-25　泡罩板和筛板的液泛极限曲线（也可用于浮阀板）

至于压力降，也是计算动力费用所要考虑的。它还是决定塔能否操作的一项重要指标。因为塔板的压力降加上塔板上的液柱高度和降液管中的压力损失决定了降液管中的液体高度。降液管中的液体高度应低于塔板间距加上塔板上液体高度。如果超过这个高度就会发生液泛，塔就不能操作。推荐降液管中的液体高度为上述高度的80%，否则就要改变塔板的布置和降液管面积来降低降液管中的液柱高度。计算筛板和浮阀塔板的压降与降液管中的液体高度的步骤和公式已有详尽的报道。

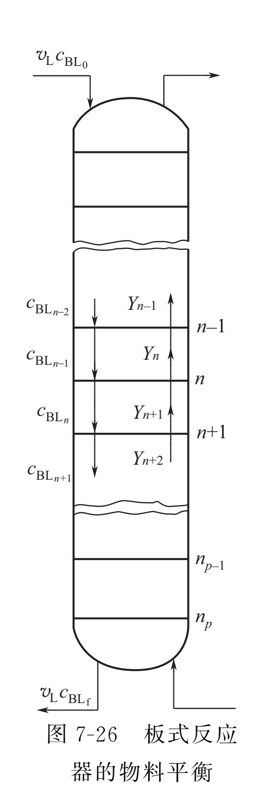


图 7-26　板式反应器的物料平衡

（3）塔板数

为了便于说明，模拟板式反应塔的基本假设是：气体中组分 A 的浓度低，液体在各塔板上是全混流，而气体对整个塔而言是活塞流。用进出塔板气体中的溶质浓度的代数平均值作为溶质在气体中的浓度。一般情况下，塔内压力降与塔顶的压力相比较小，对塔内压力降较大的场合应另作处理。

根据图 7-26 板式反应器的物料平衡图，在第 n 块板上，对组分 A 作物料衡算有

$$c_{MI}(Y_{n+1}-Y_n)=\frac{v_L}{b}(c_{BL_{n-1}}-c_{BL_n})=VR_A \tag{7-81}$$

对（$n+1$）与 n_p 板之间的物料衡算有

$$Y_0-Y_{n+1}=\alpha(c_{BL_n}-c_{BL_f}) \tag{7-82}$$

式中，$\alpha=\dfrac{v_{\mathrm{L}}}{bG_{\mathrm{MI}}}$。经数学处理后，可得 $c_{\mathrm{BL}_{n-1}}$-c_{BL_n} 的函数关系，且可作图。按McCabe-Thiele 法求得板式反应塔的理论塔板数。

利用最小二乘法可以使上述计算简化，利用式（7-81）可得下式

$$c_{\mathrm{BL}_{n-1}}=m_1 c_{\mathrm{BL}_n}+c_1 \tag{7-83}$$

式中，m_1 和 c_1 分别为 $c_{\mathrm{BL}_{n-1}}$-c_{BL_n} 图中曲线的斜率和截距，则板数可用 Fenske 方程计算如下。

$$N_{\mathrm{p}}=\frac{\ln\left[\left(c_{\mathrm{BL}_0}-\dfrac{c_1}{1-m_1}\right)\Big/\left(c_{\mathrm{Lf}}-\dfrac{c_1}{1-m_1}\right)\right]}{\ln m_1} \tag{7-84}$$

7.3 搅拌槽式聚合反应器的设计

合成树脂、合成纤维和合成橡胶以及黏合剂、涂料等高分子材料对国计民生有重大影响。聚合反应器的选用、设计和放大是高分子材料工业的重要工程问题之一。

20 世纪 80 年代有人做过统计，聚合反应器中有 85%是搅拌槽式反应器，近年来，随气相聚合反应器在聚烯烃生产上得以广泛应用，搅拌槽式反应器的比例虽有所下降，但聚合反应器中以搅拌槽式为最多的格局没有改变。搅拌槽式反应器可分成低黏物系的反应器和高黏物系的反应器两大类。低黏物系包括乳液聚合反应器、悬浮聚合反应器、沉淀聚合反应器和淤浆聚合反应器等；高黏物系的反应器包括溶液聚合反应器、均相本体聚合反应器和缩聚反应器等。

关于聚合反应器的设计和放大技术通常都是有关企业的技术秘密或专利技术，很少在公开发表的杂志和书籍上发表。另一方面，聚合反应器几乎没有通用设备，都是非标专用设备，其种类繁多，很难一一列举。因此仅能从一些典型的聚合反应器的实例分析来介绍聚合反应器的设计和放大的一般原理。作为低粘物系搅拌槽式反应器的典型有：氯乙烯悬浮聚合反应器、丁苯橡胶乳液聚合反应器、淤浆法丙烯液相本体聚合反应器，淤浆法低压高密度乙烯反应器；作为高粘物系搅拌槽式反应器典型的有：顺丁橡胶溶液聚合反应器、聚苯乙烯本体聚合反应器和涤纶后缩聚反应器。另有一类气-液-固三相聚合反应器，可以淤浆法低压高密度聚乙烯（HDPE）反应器和丙烯液相本体聚合反应器为典型。

至于聚合反应器的数学模型放大技术还不够成熟，即使国内、外有些大型石化公司掌握了某些聚合物品种的数学模型放大技术，亦不会公开发表。故搅拌槽式聚合反应器的设计和放大，一般只能从非几何相似放大的角度来加以讨论。虽然非几何相似放大技术中可以用改变配方的方法来加以调节，但鉴于聚合物品种太多，无法一一对其聚合反应化学进行讨论。在本节，仅就已由中间试验确定了的工艺和配方的基础上来讨论聚反应器的放大问题。也就是主要从混合、传热、传质、气-液分散、液-液分散和固-液悬浮等搅拌技术角度或者说从搅拌槽内传递过程角度来讨论聚反应器的设计和放大。

各类搅拌槽式聚合反应器有其共性，因此先对其共性作一简略介绍，再逐一对各类聚合反应器分别叙述其特点和设计方法。

7.3.1 搅拌设备概论

搅拌设备由搅拌装置、轴封和搅拌槽三部分组成，其构成形式如下：

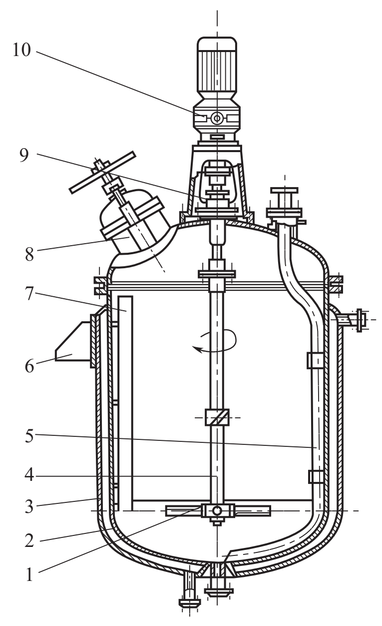
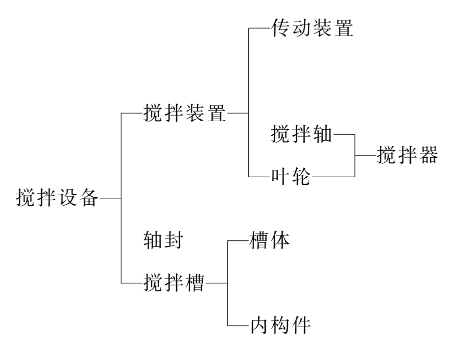


图 7-27　搅拌设备的典型结构

1—叶轮；2—槽体；3—夹套；4—搅拌轴；5—压出管；6—支座；7—挡板；8—人孔；9—轴封；10—传动装置



搅拌设备的典型结构见图 7-27。有时搅拌轴上可装有多个叶轮，且叶轮的形式有数十种，槽体和内构件（如挡板、导流筒、蛇管）的形式也很多，通过不同组合，实际应用的搅拌设备构型不下数百种。

搅拌槽常被称作搅拌釜，槽体亦可称作釜体。当搅拌设备用作反应器时，称搅拌槽式反应器，有时简称反应釜。

在组成搅拌设备的各部件中，搅拌叶轮的形式变化最多，槽体、内构件也有多种形式，下面分别予以介绍。

7.3.1.1　槽体

作为聚合反应器的搅拌槽体通常是立式圆筒形的，筒体上部和下部都有碟形或椭圆形的封头，见图 7-27。也有一些搅拌槽式聚合反应器是卧式的。在卧式搅拌槽中大多进行半釜操作，因此卧式釜与立式釜相比有更多的气液接触面积，故卧式釜常用于耦合气液传质和聚合过程，如用于聚酯树脂的后聚反应器和用本体法生产高抗冲聚苯乙烯的脱挥发分设备等。另一方面，卧式釜的料层较浅，有利于叶轮将粉末搅动，并可借叶轮的高速回转使粉体抛扬起来，使粉体在瞬间失重状态下进行混合，故可用于气相聚合反应器。

卧式搅拌设备有单轴的，也有双轴的，分别见图 7-28 和图 7-29。采用卧式双轴搅拌式聚合反应器的目的是要使反应器获得自清洁效果。当搅拌高黏液体时，若叶轮端部与槽壁有一定的间隙，则高黏液体会滞流于间隙中，这些滞留物的存在，不仅影响高聚物的质量，并大大降低槽壁的传热系数。为此，搅拌高黏液体的叶轮的外缘都与槽壁很接近，有时还在叶轮上装刮刀，即所谓刮壁式搅拌设备。然而，即使采用了刮壁式搅拌器，若采用单轴型，高黏液体还可能黏滞在叶轮上，随叶轮一起转动，而若采用自清洁型的卧式双轴搅拌设备，通过二支轴上特殊设计的叶轮的啮合，使叶轮之间产生互相清洁作用，可使滞留物减至最少。图 7-29 所示的卧式双轴聚合反应器可用于生产聚酯树脂和聚氨酯。

7.3.1.2　叶轮

搅拌叶轮的种类繁多，常见的有数十种，其中如图 7-30 所示的是最常用的搅拌叶轮。通常，搅拌器分成低黏液体用和高黏液体用的两大类。

桨式、弯叶涡轮式、折叶涡轮式、圆盘涡轮式、推进式和齿片式适合于低黏液体的搅拌，在湍流状态下操作，其叶轮直径 d 与槽内径 D 之比 d/D 通常为 0.3～0.6 左右。

锚式、螺带式和螺杆式适合于高黏液体的搅拌，在层流域或过流流域下操作。在混合高黏液体时，为减少混合不良的滞留区，d/D 通常为 0.9 左右，其中螺杆式叶轮是例外，它或者偏置安装，或者与导流筒配合使用，其 d/D 一般为 0.4～0.5。

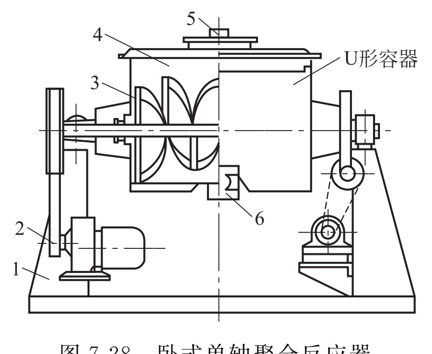


图 7-28　卧式单轴聚合反应器

1—机架；2—传动装置；3—搅拌叶轮；
4—筒体；5—进料口；6—出料口

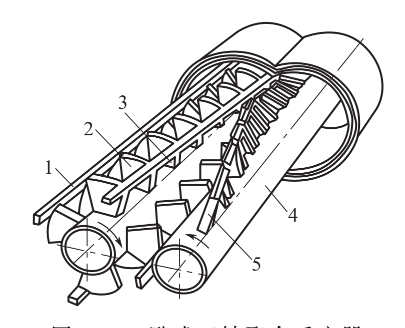


图 7-29　卧式双轴聚合反应器

1—捏合杆；2—盘片元件；3—主搅拌器；
4—清洁轴；5—捏和框

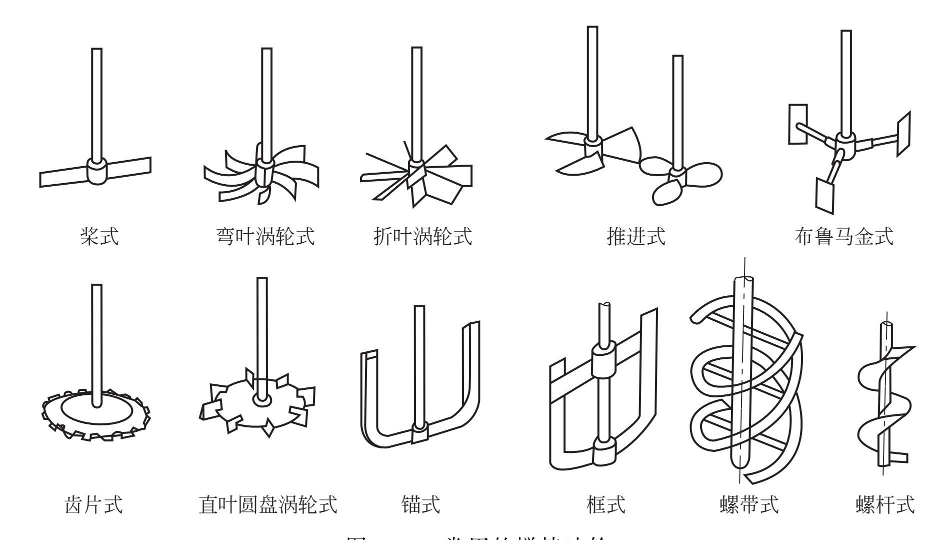


图 7-30　常用的搅拌叶轮

搅拌槽内的液体进行着三维流动，它可按圆柱坐标分解为轴向流、径向流和周向流（或称切向流）。

在湍流状态下，推进式叶轮除了产生少量周向流动外，主要产生大量轴向流动，是典型的轴向流叶轮；齿片式、桨式、弯曲叶涡轮式和直叶盘式涡轮在无挡板搅拌槽中除了使液体产生与叶轮一起回转的周向流外，还由于叶轮的离心力使液体沿叶片向槽壁射出，即形成强有力的径向流，故这些叶轮称径向流叶轮。与弯曲叶涡轮和直叶圆盘涡轮相比，折叶涡轮的轴向流成分要多，故常用于需要较多轴向流的场合。

螺带式和螺杆式叶轮使高黏物料产生轴向流动；锚式叶轮主要使液体产生周向流动。

7.3.1.3　内构件

搅拌槽中的内构件很多，这里主要介绍对搅拌效果有影响的四种，即挡板、导流筒、夹套和内置传热管。

（1）挡板

在圆筒形搅拌槽中，若无挡板等内构件时，且搅拌轴的轴线与圆筒的中心线重合，被搅液体又是低黏性的，则在槽的中部的液体会形成所谓固体回转部的不良混合区。固体回转部是一个直径约为叶轮直径的 7/10 的液柱体，这部分液体以与叶轮同样的角速度旋转，由此在该液

柱内部的流体单元间不发生剪切，而且该液柱内、外的液体间也难于发生质量交换。为消除其不利于混合的影响，通常可使用加入挡板的办法。然而，当搅拌器的转速相同时，挡板的加入可使搅拌功耗增加 3～8 倍。

槽内流体的均匀混合，主要依靠轴向循环流动。在无挡板搅拌槽中，对于桨式、涡轮式那样的径向流叶轮，由叶轮射出的径向流在遇到槽壁后向上和向下转折，再返回到叶轮中也能形成轴向循环流动。然而，这些叶轮产生的周向流动则对混合的贡献甚微。若在槽内安装了挡板，则周向流与挡板相撞后能转换成向上和向下的轴向流，从而使混合效果大大增强。如前述，这种混合效果的增加是以成倍地增加功率消耗为代价的。

进行乳液聚合或聚烯烃的淤浆聚合时要进行液-液或气-液分散操作，这时需要叶轮提供强的剪切（需要叶轮有高的能量输入），同时又需要均匀地将液滴或气泡分散到全槽，使用挡板就非常必要。

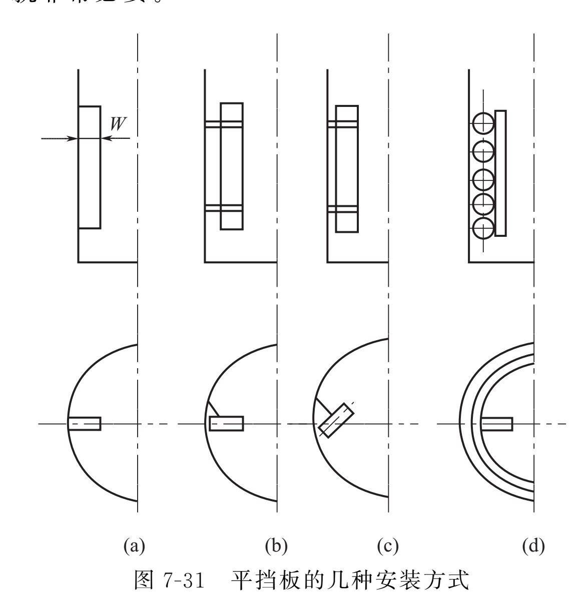


图 7-31　平挡板的几种安装方式

使用挡板增强了槽内液体的湍动，也有利于槽内液体向夹套、蛇管等传热元件的传热。挡板的数量、大小以及安装方式都会影响槽内流动状态和搅拌功耗。挡板宽度 W_b 通常为槽径 D 的 1/10～1/12。挡板的数量视槽径的大小而异，小直径槽时用 2～4 个，大直径槽时用 4～8 个。通常挡板直立沿槽壁周向均布安装，安装方式见图 7-31。操作低黏液时，挡板可紧贴槽壁安装，见图中（a）。当黏度较高时或进行固-液悬浮操作时，挡板要离壁安装，见图中（b）。挡板离壁距离一般为挡板宽度 W_b 的 0.2～1 倍。当黏度更高时还可将挡板倾斜一个角度，见图中（c）。这样可有效地防止黏滞液体在挡板处形成死角或防止固体颗粒在挡板与槽壁交界处堆积。当槽内有传热蛇管时，挡板一般安在蛇管内侧，见图中（d）。

挡板的上缘一般可与液面齐平，当液面上有轻而浮、不易润湿的固体物料时，则需在液面上造成旋涡，这时挡板上缘可低于液面 100～200mm。挡板的下缘可到槽底。

在搪玻璃搅拌槽中多采用三叶后掠式搅拌器，同时采用一种指形挡板。这种挡板具有节能并易形成上下循环流的优点。近来，指形挡板在非搪玻璃类搅拌釜中也得到广泛应用。由指形挡板的形状、配置不同，还可有不同的效果，其不同配置法见图 7-32。



图 7-32　指形挡板配置方法

在固液悬浮过程中，上述直立挡板也有其不利之处，在叶轮底部易形成固体颗粒堆积。湍

流操作时，推荐使用如图 7-33 所示的底部小挡板。挡板的参数列于图中，挡板数为 4 块，十字形放置。

对于液-液分散，多数场合分散相密度小于连续相，如悬浮聚合或乳液聚合时要把油相单体分散于水的情况，若使用的叶轮直径太小，则在槽壁处易产生浮油，若使用的叶轮直径太大，则在槽中部易产生浮油。可采用如图 7-34 所示的轻液挡板以获得好的分散效果。

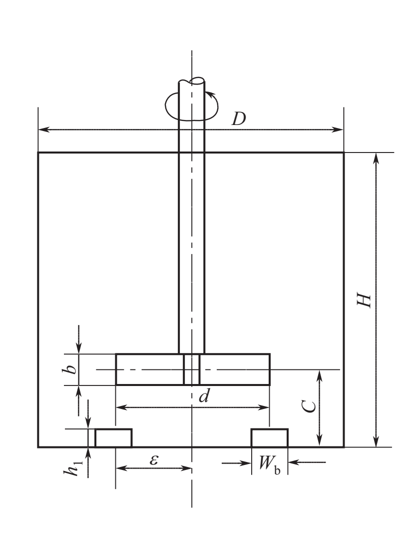


图 7-33 底部小挡板

$d=D/2$，$b=0.1D$，$h_1=0.05D$

$W_b=0.1D$，$C=D/4$，$\varepsilon=d/2$

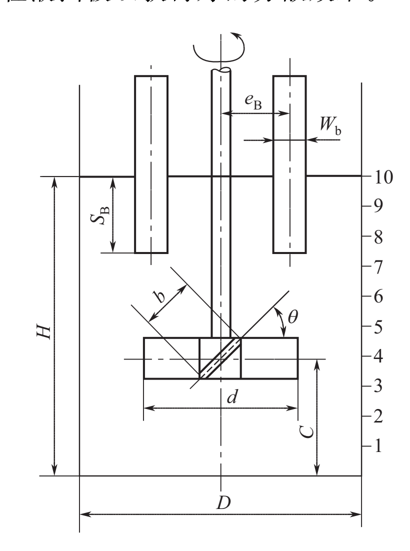


图 7-34 轻液挡板

$d=0.4D$，$b=0.05\sim0.1D$，$W_b=0.07\sim0.1D$，

$S_B=d/2$，$e_B=0.5d$

（2）导流筒

导流筒主要与推进式和螺杆式叶轮配合使用。导流筒是一个紧围着叶轮的圆筒，它能使叶轮排出的液体在筒内和筒外（筒与槽壁的环隙）形成上下循环流，以严格控制流型，获得高速涡流和强循环。也可迫使流体高速流过加热面以利于传热。导流筒也能强化混合和分散过程。

根据叶轮的转向不同，可使液体有不同的循环方向。在生产高抗冲聚苯乙烯的螺杆-导流筒反应器和生产丁基橡胶的推进式-导流筒反应器中。都是使液体在导流筒内向上流动。由于单体和催化剂从反应器的中心部位加入，于是这些物料首先进入导流筒，在筒内通过叶轮的强力剪切作用，得到高速的混合。再流入剪切相对较弱的筒体与槽壁的环隙中。

（3）夹套

夹套是一个在反应器筒体外面能形成密闭空间的容器，它一般由碳钢制成，图 7-35 是用于水蒸气传热的空心夹套，水蒸气进口管应靠近夹套上端，冷凝液从底部排出。如果传热介质是液体则进口管应安置在夹套底部，使液体从底部进入，上部流出，从而使传热介质能充满整个夹套空间。在用液体传热介质时，为强化传热效果，可在夹套空间设置螺旋导流板，见图 7-36。在制造螺旋板要求导流板与夹套外壁之间的间隙越小越好，因为该间隙的存在产生流体泄漏，使流速降低，从而导致传热系数有一定程度的降低。按通常的制造方法，间隙小于 3mm，通常由于此间隙的存在要使夹套侧的表面传热系数降低 1/3。当搅拌槽直径较大时，可采用如图 7-37 所示的半管夹套。半管夹套与使用螺旋导流板的夹套相比，不仅由于消除了间隙泄漏而可使表面传热系数提高 1/3，还提高了夹套的强度，允许夹套承受更高的传热介质压力。通常用来制造半管夹套的管径为 2in、3in 和 4in，管与管之间的间隙为 3/4in。图 7-37 中

的半管夹套的半管中心角为 180°，也有使用 120°中心角的情况。

对于搪玻璃釜，夹套内不能安置螺旋导流板，为了强化夹套内水对槽壁的传热，可在水的入口处安装促使水进行湍动的扰流喷嘴，见图 7-38。对于较大的搅拌槽，供进水用的扰流喷嘴可使用数个，如对于一个 $14m^3$ 的搪玻璃反应釜，可使用 6～8 个扰流喷嘴。

对于大型搅拌槽式反应器，其单位容积的生产能力往往由反应器的传热能力所决定，氯乙烯悬浮聚合釜是最典型的例子。由于至今氯乙烯悬浮聚合仅能分批式操作，为获得规模效应，就需要反应器大型化，最大的氯乙烯悬浮聚合釜有 $200m^3$。又由于氯乙烯悬浮聚合时的压力为 0.08 左右，按常规设计，大型反应器的槽壁就必须很厚，如国产 $80m^3$ 氯乙烯悬浮聚合反应器的槽壁厚度为 31mm 的复合钢板，其中与反应物料接触的一侧为 3mm 厚的不锈钢，与夹套中冷却水接触的一侧为 29mm 碳钢。这样厚的复合钢板其传热热阻很大。20 世纪 90 年代初，日本的神钢泛技术公司发明了一种称之为“内部夹套”的新型夹套，其结构示意图见图 7-39。其夹套外壁采用厚的碳钢，而与反应液接触的夹套内壁采用 3mm 厚的薄不锈钢板。由于采用了蜂窝状结构，其薄的内壁也能承受和传递反应液产生的压力。内部夹套的水-水传热总系数可达 1400～1500W/m^2·K，比通常的使用螺旋导流板的夹套的总传热系数要高出一倍。

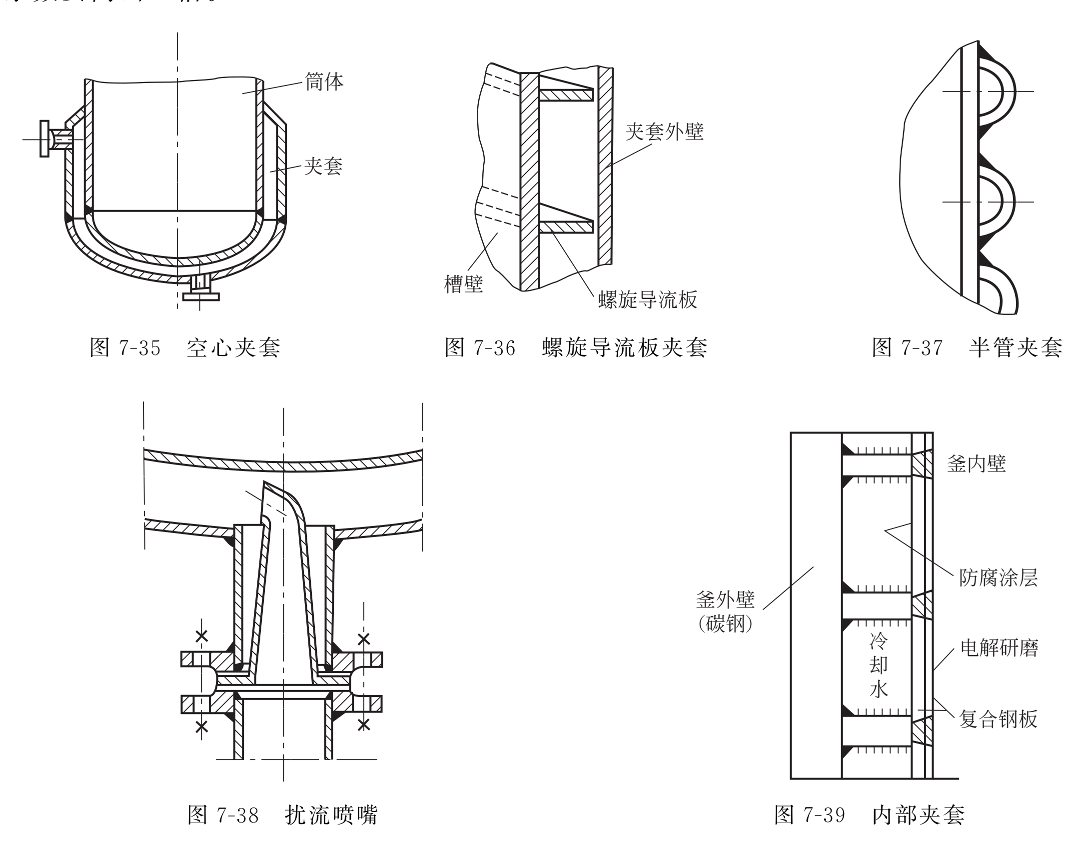


图 7-35　空心夹套

图 7-36　螺旋导流板夹套

图 7-37　半管夹套

图 7-38　扰流喷嘴

图 7-39　内部夹套

内部夹套虽然大大提高了反应器的传热能力，但是内部夹套的制造很困难。氯乙烯悬浮聚合时易产生粘釜物，粘釜物的产生使反应器的传热能力大幅降低。为减少粘釜物，措施之一是对釜内壁进行镜面抛光。由于内部夹套与物料接触的内壁存在许多焊缝，必然使内壁的镜面抛光十分困难。

1996 年日本住友重机、三菱化学和三菱化学工程三个公司一起开发了一种更新型的氯乙

烯聚合反应器，称双壳反应器（doubl hull ractor）。所谓双壳，其实是对内部夹套进行了一次革命性的改进。双壳的结构简图见图 7-40。

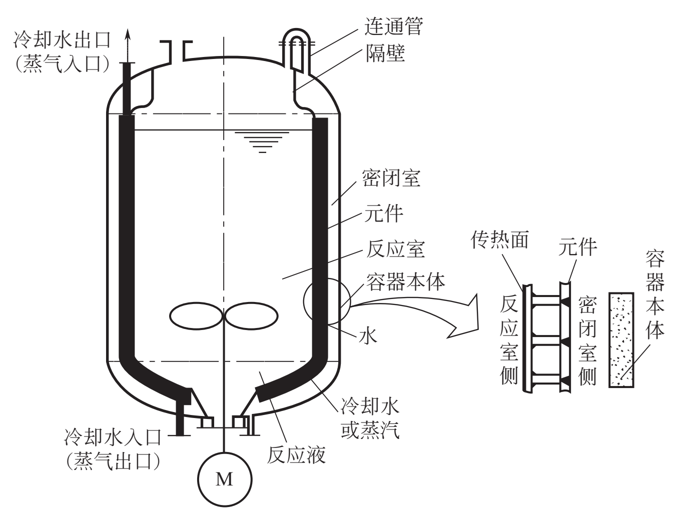


图 7-40　双壳反应器结构

由图可见，双壳其实已不是一个夹套，而是一个内置的传热元件，该元件是由密绕方型螺旋管组成的蜂窝状结构，在螺旋管中通冷却水，全部蜂窝结构均由薄板组成。该元件的一侧是反应室，另一侧是密闭室，两室之间以隔板隔开，用一根连通管使两室相通。在密闭室中充满水，连通管的存在使反应室与密闭室的压力平衡。在密闭室的外侧是由厚碳钢板制成的反应容器本体。由于与反应液接触的传热面是薄板，故与内部夹套一样，双壳元件有高的传热系数。但是与内部夹套不同的是，与反应液接触的传热面是一块整板，上面没有大量焊缝，便于进行镜面抛光；而构成密绕螺旋管所需的大量焊缝被放到密闭室一侧，显然，在这里不需对焊缝进行抛光，不仅节约了加工费用，还使蜂窝状结构的强度更有保证。据称双壳反应器适用于 $100m^3$ 左右的氯乙烯悬浮聚合反应器。

（4）内置传热元件

最常见的内置传热元件是蛇管和直管，见图 7-41 和图 7-42。导流筒也往往作为内置传热元件使用。

当需要撤除聚合热的传热面较大，而夹套还不能满足要求时，可采用蛇管直立内冷管传热。

蛇管沉浸在物料中，热损失小，传热效果好。排列的蛇管能起到导流筒和挡板的作用，改变液体的流动状况，减小漩涡，强化搅拌，提高传热效率。

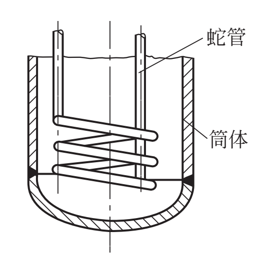


图 7-41　蛇管传热

图 7-42 中有三种直立内冷管，图（a）中的 D 型内冷管的进水出水流路如其左侧的附图。当内冷管的数量很多时，检修很麻烦。特别对于含有固体颗粒物料和黏稠物料时，容易形成堆积和挂料，严重影响传热效率。然而反应物系不易产生黏附物时，使用大量内冷管撤除反应热则是一种十分有利的选择。如有一生产丁苯橡胶用的乳液聚合反应器，容积 $30m^3$，采用了如图（c）所示的反应器形式，共在釜内安置了 416 支内冷管，每 32 支一组，共 13 组，每组成矩形排列，总传热面积 $114m^2$。由于反应温度在 5℃左右，在内冷管中由液氨蒸发来撤除反应热。生产丁腈橡胶、羧基丁苯胶乳的乳液聚合反应器也使用大量内冷管。

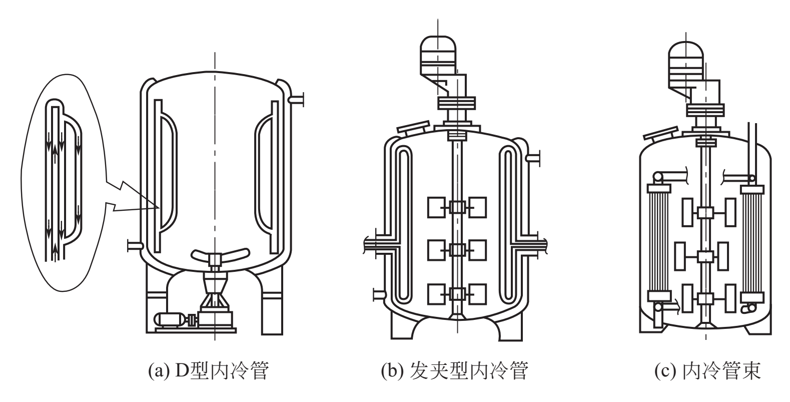


图 7-42　各种形式的内冷管

7.3.2　搅拌槽式聚合反应器的选型

搅拌目的的多样性，物料性质的多样性，以及搅拌设备形式的多样性再加上物料在搅拌设备内流动的复杂性，使搅拌设备的选型、设计难于在一个严密的理论指导下完成，仍在很大程度上依赖于经验。设计的优劣可使搅拌设备的效益相差很大，为此有必要在明确搅拌目的和物料性质的基础上，对搅拌设备的各个要素，例如叶轮的形状、叶轮直径、叶轮的层数、叶轮的安装位置、转速、槽的形状、挡板的尺寸和个数等进行优化。一般，搅拌设备的设计顺序为：

搅拌条件的设定和确认⇒搅拌叶轮型式及内构件的选定⇒确定叶轮尺寸及转速⇒计算搅拌功率⇒搅拌装置机械设计。

要设定的搅拌条件包括搅拌槽的容积、槽型、槽内物料的性质、搅拌目的、操作温度和压力、是分批式操作还是连续式操作等等。无疑，这是设计搅拌设备的基础，通常须由搅拌设备的用户提供。然而对于有些条目，用户往往不能确切地提出，需要与设计者进行沟通后才能确定，特别是对于物料的性质和搅拌目的两项。例如，对于像聚合物熔融体那样的非牛顿流体，其操作状态的黏度与在操作状态下所受的剪切率有关，而剪功率与搅拌器的形式和转速有关；又如对于固-液悬浮、气-液分散等操作，搅拌设备设计者需要用户提出所需的搅拌强度等级，而这些等级又往往是设计者人为划分的。遇到这些情况，设计者与用户之间必须协调和沟通，最终双方对搅拌条件进行确认。

在搅拌条件确定后，搅拌叶轮型式的选定是非常重要的一步，然而这是最依赖于经验的一步，须仔细探讨。将从叶轮的剪切-循环特性，叶轮对物料黏性的适应性，叶轮产生的流型等方面阐明各种叶轮的特点，再结合不同的搅拌目的，来探讨叶轮的选型问题。

7.3.2.1　搅拌对象的性质

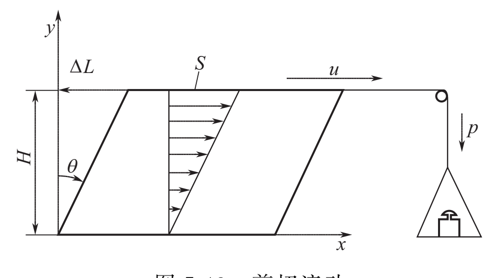


图 7-43　剪切流动

对于设计搅拌槽式聚合反应器来说，由于物料以液相为主，相对密度、密度和黏度是液体最重要的性质，当液体中含有气泡或另一种互不相溶的液体时，表面张力也很重要。本节先讨论液体的流变行为。

(1) 牛顿黏性定律

如图 7-43 所示，在面积为 S 的两块平行板间充满一层厚度为 H 的黏性流体。假如下板静止，上板在外力为 p 作用下以一定速度 u 进行稳态剪切流动，则剪应力与流体性质间的关系为

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{7-85}$$

式中　τ——剪应力，Pa；

$\dot{\gamma}$——剪切率，s^{-1}；

η——剪切黏性率，一般称之黏度，Pa·s。

当剪应力与剪切率之间是线性关系，即黏度不随剪切率而变化时，则此种流体称牛顿流体。而对于一般情况，剪应力与剪切率的关系如下式

$$\tau = f(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \tag{7-86}$$

随 $f(\dot{\gamma})$ 的不同，流体的性质也不同，$f(\dot{\gamma})$ 不等于常数的流体都称为非牛顿流体。

在式(7-85)中，$\eta = \tau/\dot{\gamma}$，对于非牛顿流体，则用 $\tau/\dot{\gamma}$ 表示其表观黏度 η_a。

（2）流体的分类

实际的流体可按表 7-14 进行分类。对于纯黏性流体，其剪应力与剪切率之间的关系图称之为流变图。牛顿流体和四种纯黏性非牛顿流体的流变图见图 7-44。

表 7-14　流体的分类

<table>
<tr><td colspan="9">黏　　性　　流　　体</td></tr>
<tr><td rowspan="5">牛顿流体</td><td colspan="8">非　牛　顿　流　体</td></tr>
<tr><td colspan="7">纯黏性非牛顿流体</td><td rowspan="3">黏弹性流体</td></tr>
<tr><td rowspan="2">假塑性流体</td><td rowspan="2">胀塑性流体</td><td colspan="3">塑　性　流　体</td><td rowspan="2">触变液体</td><td rowspan="2">震凝流体</td></tr>
<tr><td>宾汉流体</td><td>屈服假塑性流体</td><td>屈服胀塑性流体</td></tr>
<tr><td colspan="5">与时间无关型非牛顿流体</td><td colspan="3">与时间有关型非牛顿流体</td></tr>
</table>

由图 7-44 可见，牛顿流体的黏度不随 $\dot{\gamma}$ 而变；假塑性流体的表观黏度随 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小；胀塑性流体的表观黏度随 $\dot{\gamma}$ 的增大而增大；塑性流体都有屈服值，它等于剪应力轴上的截距 K_y，当剪应力小于屈服值时，流体不发生流动（$\dot{\gamma}=0$），宾汉流体是塑性流体的一个特例。

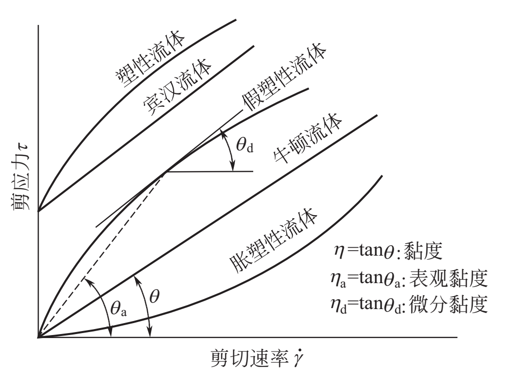


图 7-44　纯黏性流体的流变

纯黏性液体的表观黏度与剪切时间无关，而触变流体的表观黏度随剪切时间的增加而降低，最后降至一定值，震凝液体则随剪切时间的增加表观黏度增大，并逐渐趋近一定值。

还有一种液体不仅有黏性还有弹性，称黏弹性流体。

水、各种盐的水溶液、甘油、饴糖等属于牛顿流体；很多高分子溶液有假塑性，如羧甲基纤维素的水溶液；许多浓悬浮液有屈服值，如将大量二氧化钛、碳酸钙、氧化铁等微粉混合入水中可得宾汉流体；牙膏、口红等日化用品都有屈服值，属塑性流体；涂料、印刷油墨和番茄酱等具有触变性；高分子熔体是典型的黏弹性流体，高分子量的聚丙烯酰胺的水溶液也具有强的黏弹性。实际生活中胀塑性流体、震凝流体和屈服胀塑性流体很少。聚合物系中最多的是牛顿流体、假塑性流体、黏弹性流体。

（3）流变模型

在化学工程中常用如下的幂律模型来描述假塑性流体和胀塑性流体。

$$\tau = K_{psu}\dot{\gamma}^{n} \tag{7-87}$$

$$\eta_a = \tau/\dot{\gamma} = K_{psu}\dot{\gamma}^{n-1} \tag{7-88}$$

式中　K_{psu}——稠度系数，$kg \cdot s^{n-2}/m$；

n——流变参数。

对于牛顿流体，$n=1$；对于假塑性流体，$n<1$；对于胀塑性流体，$n>1$。

流体的弹性也可用幂律表示：

$$\sigma_1 = (\tau_{11}-\tau_{22})/\dot{\gamma}^2 = K_e\dot{\gamma}^{m-2} \tag{7-89}$$

式中　K_e——弹性系数，$N \cdot s^2/m^2$；

m——流变参数；

σ_1——第一法向应力系数，$N \cdot s^2/m^2$；

$(\tau_{11}-\tau_{22})$——第一法向应力差，Pa。

对于宾汉流体，则用下式来描述：

若 $\tau < K_y$，则 $\dot{\gamma}=0$；

若 $\tau > K_y$，则 $\tau - K_y = \eta_{pl}\dot{\gamma}$　　(7-90)

式中　K_y——屈服值，Pa；

η_{pl}——塑性黏度，Pa·s。

（4）液-液混合液的黏度

液-液混合液的黏度 η_{av} 和密度 ρ_{av} 可分别用下面二式计算。

$$\eta_{av} = \frac{\eta_c}{\phi_c}\left(1+\frac{1.5\eta_d\phi_d}{\eta_d+\eta_c}\right) \tag{7-91}$$

$$\rho_{av} = \rho_c\phi_c + \rho_d\phi_d \tag{7-92}$$

式中，ρ_c、η_c、ϕ_c 分别为连续相的密度、黏度和体积分数；ρ_d、η_d、ϕ_d 分别为分散相的密度、黏度和体积分数。

（5）悬浮液的黏度

常用于描述浓悬浮液黏度的关联式有 Robinson 式和 Chong 式。

Robinson 式
$$\eta_{sp} = \frac{k\phi_v}{1-\phi_v/\phi_{vc}} \tag{7-93}$$

Chong 式
$$\eta_r = \left[1+0.75\frac{\phi_v/\phi_{vc}}{(1-\phi_v/\phi_{vc})}\right]^2 \tag{7-94}$$

$$\eta_r = \eta/\eta_{00}\,;\ \eta_{sp} = \eta_r - 1 \tag{7-95}$$

式中　η_r——相对黏度；

η_{sp}——比黏度；

ϕ_v——固体的体积分数；

ϕ_{vc}——固体的最大体积分数。

Chong 式既能用于单分散悬浮液，又能用于有双峰或多峰分布的多分散悬浮液，对于单分散悬浮液，ϕ_{vc} 等于 0.605，用于多分散体系时，需解出 ϕ_{vc}。使用 Robinson 式时需要解出 k 和 ϕ_{vc} 两个参数。

有关液体的流变行为及其测量方法，请参见参考文献。

7.3.2.2　叶轮的剪切-循环特性

可以把搅拌叶轮的作用粗分为两大类：一是对叶轮近傍或槽内液体产生的剪切作用；另一个是通过叶轮泵出的流量所产生的循环作用。叶轮的分散能力，如对液滴和气泡的细分化等主要靠叶轮的剪切作用；而叶轮的流量决定了叶轮使槽内液体的混合、传热和使固体粒子浮游化的能力。图 7-45 粗略地表示了数种常用叶轮所消耗的功率中，其剪切作用和循环作用是如何分配的。

叶轮形式　功率
框式
螺带式
锚式
桨式
推进式
45°折叶涡轮
径向流涡轮
齿片式
流量（Q）
压头（剪切）（H）

图 7-45　叶轮的剪切-循环特性

可以把搅拌叶轮看作是一个开式的泵，其剪切作用相当于泵的压头 H，而循环作用相当于排量 Q。对于泵来说，其功率消耗 P 有如下关系。

$$P=\rho HQ \tag{7-96}$$

搅拌器的功率消耗 P 为

$$P=\rho N_{\mathrm{p}} N^3 d^5 \tag{7-97}$$

对于湍流搅拌，N_{p} 为常数，将上式转换成

$$P=\rho\left(\frac{N_{\mathrm{p}}}{N_{\mathrm{qd}}} N^2 d^2\right)(N_{\mathrm{qd}} N d^3) \tag{7-98}$$

式中，等式右边第一个括号的内容相当于泵的压头 H，而第二个括号的内容为叶轮的排量 Q，即

$$Q=N_{\mathrm{qd}} N d^3 \tag{7-99}$$

式中　N_{p}——功率数；

　　N_{qd}——排量数。

在式（7-98）的压头项中的 N^2d^2 与叶轮的桨端线速度 πnd 的平方有比例关系，因此常把叶轮的桨端线速度作为叶轮剪切能力的量度。桨端线速度是叶轮的一个重要操作参数。

搅拌叶轮随其形状的不同可以分成三类，即剪切优良型、循环优良型和剪切循环兼顾型。式(7-98）中的两个无量纲数的比值 $N_{\mathrm{p}}/N_{\mathrm{qd}}$是一个表征搅拌叶轮特性的重要参数，该值越大表示叶轮的搅拌功率中消耗于剪切的比例越大；反之，该值越小，则表示该叶轮属于循环优良型。高效轴向流叶轮的 $N_{\mathrm{p}}/N_{\mathrm{qd}}$值接近或小于 1；而强剪切型的叶轮 $N_{\mathrm{p}}/N_{\mathrm{qd}}$值大于 4；剪切循环兼顾型叶轮的 $N_{\mathrm{p}}/N_{\mathrm{qd}}$值在这两者之间。表 7-15 中列入一些叶轮的特性参数。在表中 n_{B} 和 n_{P} 分别是挡板数和一个叶轮上的叶片数。T_{m} 亦是一个无量纲数，称混合时间数，由式(7-100）定义。在湍流状态，叶轮的混合时间数为常数。对于层流搅拌来说，一些适合于混合高黏流体的叶轮，如螺带式和螺杆式等，其混合时间数亦是常数；而一些不适宜混合高黏流体的叶轮，由于所需混合时间很长，无法确切地知道混合时间 θ_{m}，T_{m} 也就不确定，也就没有意义。

$$T_{\mathrm{m}}=\theta_{\mathrm{m}} N \tag{7-100}$$

式中　θ_{m}——混合时间，s；

　　N——叶轮转速，r/s。

T_{m} 的物理意义是达到规定混合均匀程度叶轮所需转的圈数。因此，T_{m} 值越小表示该叶轮的混合速率越高。由于同样转一圈，各种叶轮消耗的功率是不同的。在比较混合效率时，是以达到同样的均匀程度叶轮所消耗的能量来衡量的，故 T_{m} 值低，并不意味着混合效率高。

表 7-15　某些叶轮在湍流域的特性参数

记　号	搅拌叶轮						内构件
	叶轮型式	叶径/槽径 d/D	叶宽/槽径 b/D	叶片数 n_p	后掠角 ($\alpha°$)	倾斜角 ($\theta°$)	挡板数 n_B
1	八叶涡轮式	0.5	0.1	8	无	90	无
2	八叶涡轮式	0.3	0.1	8	无	90	8
3	八叶涡轮式	0.5	0.1	8	无	90	8
4	八叶涡轮式	0.8	0.1	8	无	90	8
5	二叶桨式	0.5	0.1	2	无	90	2
6	八弯叶涡轮	0.5	0.1	8	80	90	8
7	八折叶涡轮	0.5	0.1	8	无	45	8
8	三叶后掠式	0.5	0.05	3	50	80	无
9	三叶后掠式	0.5	0.05	3	50	80	2(指形)
10	布鲁马金式	0.5	0.1	8	70	90	无
11	布鲁马金式	0.5	0.1	8	70	90	8
12	三叶推进式	0.5	0.1	3	螺距：$P=d$		8
13	三叶推进式	0.5	0.1	3	螺距：$P=d$		有导流筒和导流板

记　号	叶轮型式	功耗和循环性能			混合性能		
		功率数 N_p	排量数 N_{qd}	N_p/N_{qd}	混合时间数 T_m	混合能比 E_m	混匀结束的平均循环数 θ_m/T_c
1	八叶涡轮式	0.95	0.34	2.8	39	0.6	固体回转部控制
2	八叶涡轮式	14.2	2.9	4.9	59	2.3	15 次
3	八叶涡轮式	9.5	1.34	7.1	23	1	7 次
4	八叶涡轮式	5.8	0.38	15.3	11.5	0.8	3 次
5	二叶桨式	2.7	0.4	6.8	15	0.1	1.5 次
6	八弯叶涡轮	2.4	0.66	3.6	39	1.2	6 次
7	八折叶涡轮	2.8	0.87	3.2	23	0.3	5 次
8	三叶后掠式	0.37	0.23	1.6			
9	三叶后掠式	0.73	0.29	2.5	35		
10	布鲁马金式	0.44	0.34	1.3			
11	布鲁马金式	1.05	0.78	1.3	55		10 次
12	三叶推进式	0.66	0.43	1.5	40	0.4	4 次
13	三叶推进式	0.42	0.78	0.54	55	0.7	7 次

对于高黏流体，其搅拌功率同样可用式（7-97）计算，即

$$P=\rho N_p N^3 d^5$$

然而，对于高黏流体其 N_p 与搅拌雷诺数 Re 成反比，即

$$N_p Re=K_p \tag{7-101}$$

式中　K_p——比例系数，称功率常数。

而搅拌雷诺数的表示式为

$$Re=\frac{d^2 N\rho}{\eta} \tag{7-102}$$

将上两式代入式(7-97)，则得层流搅拌下的功率关联式

$$P=K_p N^2 d^3 \eta \tag{7-103}$$

对比上式与式(7-97) 可以发现，在湍流状态下，搅拌功率与流体的黏度无关；而在层流状态下，搅拌功率与流体的密度无关。

对于用于高黏流体在层流域混合的螺带式和螺杆式叶轮，其相应的特性参数见表 7-16。

表 7-16　两种叶轮在层流域的特性参数

序号	叶轮						混合特性		
	型式	d/D	P/D	H/D	B/D	其它	K_p	T_m	$\theta_m\sqrt{\frac{P_v}{\eta}}$
1	螺带	0.95	1	0.95	0.1		300	33	600
2	螺带	0.9	0.75	0.84	0.105		413	25.3	500
3	螺杆	0.65	1.39	0.9	—	有导流筒 $D_d/D=0.7$	200	45	400
4	螺杆	0.316	1	0.95	—	偏心安置 $S/d=0.083$	416	220	900

注：D_d——导流筒直径，m；S——螺杆偏心安置时，螺杆外缘与槽壁的间隙，m。

可以证明（$\sqrt{P_v/\eta}$）与剪切率 $\dot{\gamma}$ 成正比。而 $\theta_m\sqrt{P_v/\eta}$ 与达到规定混合均匀度时，被搅拌液体所受的剪切量成比例。

$$(\theta_m\sqrt{P_v/\eta})^2=P_v\theta_m(\theta_m/\eta)=W_V(\theta_m/\eta) \tag{7-104}$$

式中，W_V 为单位体积混合能，即把单位体积的液体混合至规定混合均匀程度时所需消耗的能量。在比较两个不同型式的搅拌叶轮的混合效率时，若所混合的液体黏度相同，且达到混合均匀所需的混合时间也相同，则单位体积混合能越小，混合效率越高。

由表 7-16 可见，四种用于高黏液体的叶轮中，以序号 3 的螺杆-导流筒搅拌体系的混合效率最高；而从 T_m 的数值看，混合速率以序号 2 的螺带式叶轮为高。在比较各类搅拌高黏流体的叶轮的混合效率时，常用两个叶轮的 W_V（θ_m/η）的比值来表示，由于 W_V（θ_m/η）的数值在 10^5～10^6 的数量级，不妨考虑一个标准叶轮，其 W_V（θ_m/η）值为 10^5，因此可以定义一个比混合能 C_e^*，

$$C_e^*=W_V(\theta_m/\eta)/10^5 \tag{7-105}$$

C_e^* 越小则混合效率越高。

7.3.2.3　流动状态与叶轮性能的关系

搅拌雷诺数是搅拌槽内液体流动状态的一种量度。图 7-46 形象地表示了桨式叶轮和螺带式叶轮在不同雷诺数下，搅拌槽内的液体的流动状态，以及无量纲数 N_p、N_{qd} 和 T_m 随 Re 的变化。

在 $Re\leqslant 10$ 的区域，叶轮周围的液体随叶轮旋转，而远离叶轮的液体是停滞的，如图中［A_1］所示，因而混合效果很差，混合时间也非常长，见虚线（1）。在此区内，液体的流动是层流，叶轮旋转的阻力主要是黏滞阻力。因而 N_p 与 Re 成反比，如曲线（2）。叶轮旋转引起的离心效应可忽略不计，排出流量极小，见曲线（3）。为了防止发生这种远离叶轮处的停滞区，宜选用能强制高粘液体产生循环流的大尺寸叶轮，如图 7-46 中［A_2］所示的螺带式叶轮。

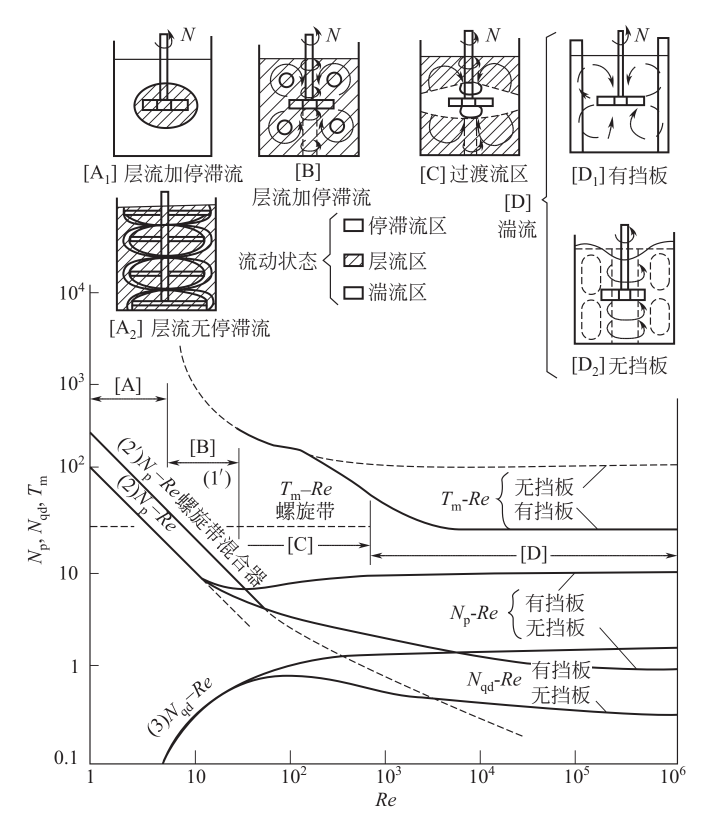


图 7-46　两种叶轮的流动状态和特性参数的关系

当 Re 增加到等于或大于 10，叶轮旋转所产生的离心力就不可忽视。此离心力产生了排出流量，使角动量传递到远处的液体。这样远离叶轮的液体开始流动，而使 N_p-Re 曲线偏离曲线（2）的延伸线。在此区内，如曲线（3）所示，N_{qd}-Re 曲线上升的坡度很陡，混合大为改善，但在靠近叶轮上、下部分仍然出现环形的停滞流区。

当 Re 数增加到数百，叶轮周围的液流变成湍流。在区域［C］，排出流量显著增加，曲线（3）达到了最大值。在区域［A］和［B］中观察到的停滞区已消失。Re 进一步增加，湍流域逐渐扩大，直至最终湍流域占完全优势。因此区域［C］是一个层流和湍流共存的过渡区。

在无挡板时，在 $Re\approx90$ 的过渡流域，排出流达到最大值；而在有挡板时，排出流量在湍流域达到最大。

在区域［A］、［B］和［C］内，液面降落并不显著，无需使用挡板，此时若使用挡板则在挡板后面出现停滞区。

对于完全湍流区可分两种情况来讨论。在无挡板时，当雷诺数大于 1000，切向流是主要的，还迭交有一个弱的二次循环流，液面呈凹形，如［D_2］。在槽的中间有一个被称作固体回转部的不良混合区。将固体回转部的半径和叶轮半径分别用 r_c 和 r_i 表示，则 r_c 与 r_i 之比可近似用下式表示。

$$\frac{r_c}{r_i}=\frac{Re}{10^3+1.6Re} \tag{7-106}$$

由上式可见，当 Re 数很小时，r_c 接近于零，事实上，在过渡流域，固体回转部便消失了；而随 Re 数的增大，r_c/r_i 逐渐趋近于定值（1/1.6）$=0.625$。

在固体回转部内，切向速度分量 V_t 几乎与离中心线的距离 r 成正比，但在固体回转部以外，则近似与 r 成反比，即

$$
\begin{aligned}
r_c \geqslant r > 0 \quad &: \quad V_t = r\omega \\
D/2 \geqslant r \geqslant r_c: \quad & V_t r^{0.8} = \text{常数}
\end{aligned}
\tag{7-107}
$$

除了靠近液面的中心区以外，在各搅拌速度下液体的流型是相似的，因此，可假设绝对流速的增大与叶轮转速成正比。最大切向速度等于 $2\pi N r_c$，因而槽内任何位置的 V_t 值可方便地由上式求得。

当插入挡板后，液面的凹陷消失，如［D_1］，此时切向速度大大减低，而径向速度和轴向速度都增加，有研究表明，插入挡板后，可使垂直循环流速为无挡板时的 4 倍。

从图 7-46 可见，对于桨式叶轮，在层流域，T_m 的值趋向于很大；在过渡流域，T_m-Re 线是一条曲线；在强湍流区则 T_m 与 Re 无关，是一个常数。对于螺带式叶轮，在 Re 为 1～1000 的区域内，T_m 都保持不变。

7.3.2.4 几种常用叶轮的特性

对于聚合反应器来说，常用的适于低黏物系的搅拌叶轮有推进式、浆式、涡轮式、三叶后掠式、布鲁马金式等。常用于高黏物系的搅拌叶轮有锚式、螺带式、螺杆式等。上述这些叶轮的形状已于图 7-30 中介绍过。图 7-47 和图 7-48 所示的 MIG 式和 INTERMIG 式叶轮则常用于中黏液体的混合。下面再对各种叶轮的特点作进一步的介绍。

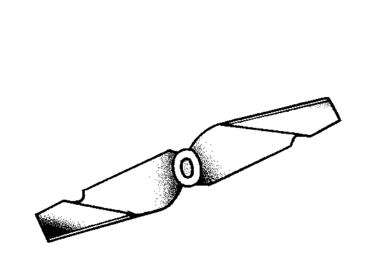


图 7-47 MIG 式叶轮

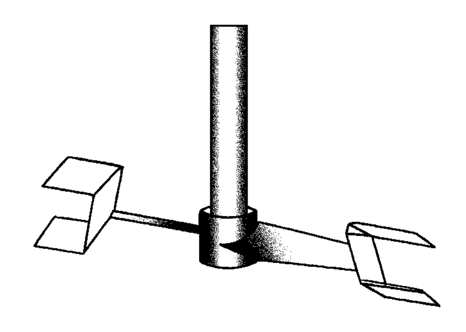


图 7-48 INTERMIG 式叶轮

（1）推进式叶轮

作为搅拌用的推进式叶轮，其叶片不像船舶推进器那样都由立体曲面所组成，通常由钢板扭曲而制得。推进式叶轮在旋转时使液体向前方成轴向流排出，使之在槽内形成循环。然而，若将推进式叶轮安装在无挡板的圆筒形搅拌槽的中心，则在叶轮旋转的同时，槽内液体也旋转，与轴向流相比，还是水平回转流占主要地位，其混合效果就减弱，这是因为轴向循环流动才是促进宏观混合的真正动力。为防止水平回转流，可在槽内装挡板；若把推进式叶轮与导流筒配合，则能得到规整的轴向流。

推进式叶轮所用的转速一般为 200～400r/min，在此转速范围内搅拌机易做得很小巧，故可制成便携式的。叶轮直径通常为槽径的 10%～30%，是比较小的。因此推进式叶轮不能用于过高的黏度，最多到2～3Pa·s。

推进式叶轮常用于聚合装置中的辅助操作，如用于配料槽、溶解槽和缓冲槽等。

（2）涡轮式叶轮

涡轮式叶轮随叶片形状和安装的角度不同其名称和用途也不同。从形式上看有两大类：一类是有一个圆盘安装在轮毂上，叶片再安装在圆盘上，称盘式涡轮；另一类是叶片直接安装有

轮毂上，称风扇式叶轮。径向流涡轮旋转起来把液体从轴方向吸入而向与轴垂直的方向（径向）排出。当槽内有挡板时，排出流遇到槽壁则向上、下分开，使槽内形成上下循环的流型。这种叶轮功率消耗大，剪切力强，又具有高的排出能力。因此它适用于既要有强的剪切，又要有一定循环流量的场合，如乳液聚合、悬浮聚合等；盘式涡轮常用于聚烯烃的淤浆聚合。圆盘的作用一方面能防止短路，增加槽内液体的持气量，减少气体的浪费；同时气-液分散是由圆盘下形成的气穴被叶片旋转时产生的尾涡撕裂而实现的。

另一方面，轴向流涡轮使液体与轴平行的方向排出，使之进行有效的轴向循环。产生同样的轴向排量，这种叶轮所需的功率仅占径向流涡轮的一半，所以当槽内循环流是重要的场合，它是有效的叶轮。这种叶轮主要用于液-液系和固-液系中需要强循环的场合，如均一混合、反应、传热等。

涡轮式叶轮的叶径与槽径之比通常为 0.25～0.5，转速为 50～300r/min，适应的最高黏度为 30Pa·s 左右。

弯曲叶径向流涡轮的叶片是用钢板弯曲制成的，很多场合用压扁的圆管来制作弯曲形叶片，并且为了能使叶轮能贴近槽底的封头安装，将叶片略向上翘（上翘角约 15°），叶片有两叶、三叶和四叶的，其中以三叶的用得最多，且往往叶片的倾角 θ 不是 90°而是 80°，习惯上常将此类叶轮称后掠式叶轮。由于三叶后掠式叶轮为法武都拉公司开发，故文献中常称作法武都拉式叶轮。

用压扁的圆管制得的后掠式叶轮，与叶片数、叶径和叶片宽度相同而用钢板制成的弯曲叶涡轮相比，以同样转速搅拌同样的低黏度液体时，搅拌功率要低 20％左右，且后掠式叶轮的 N_p/N_{qd} 值也比相应的弯曲叶涡轮低，即其功耗中用于产生排量的比例大于弯曲叶涡轮。新型的悬浮聚合反应器中几乎都使用后掠式叶轮。

布鲁马金式叶轮也属于弯曲叶径向流涡轮，但其 N_p/N_{qd} 值比弯曲叶涡轮和三叶后掠式叶轮要小（见表 7-15），其循环性能更好。常用于乳液聚合反应器。

（3）桨式叶轮

桨式叶轮通常仅有两枚叶片，是搅拌叶轮中最简单的一种。与涡轮式叶轮一样，根据叶片的垂直或倾斜安装可分成径向流型和轴向流型。桨式叶轮主要用于排出流是必要的场合，由于在同样的排量下，轴向流叶轮的功耗比径向流低，故轴向流叶轮使用较多。由于结构简单，即使叶径大，造价也不高，故往往用于大叶径、低转速的场合。桨式叶轮多用于聚合装置的辅助操作用槽。20 世纪 90 年代日本对立式搅拌机的采购实绩进行分析，桨式、涡轮式和推进式三者占全体的 75％～80％，而桨式又占其中的 60％～70％，由此，对于立式搅拌机，使用桨式叶轮的占 50％左右。

对于低黏液体，桨式叶轮的叶径与槽径之比为 0.35～0.5，对于高黏液体为 0.65～0.9；使用的转速为20～100r/min；适应的最高黏度为 50Pa·s。

（4）锚式叶轮

锚式和框式叶轮属于同一类，这些叶轮的桨径对槽径之比 d/D 较大，通常在低速下运行，在搅拌低黏液体时不产生大的剪切力，因此它不适用于液-液和气-液分散。另一方面，这些叶轮在槽内移动的流量大，水平回转流占支配地位，不具有良好的混合均一性，然而在槽壁附近的流速比其它叶轮大，能得到大的表面传热系数。另外，由于其叶径较大，且与槽底贴近，也常用它来搅拌高浓度淤浆和沉降性淤浆。

使用于低黏度液体时，锚式叶轮的叶径与槽径比为 0.7～0.9，对于高黏液体则为 0.8～

0.95。转速通常为10～50r/min，适用的最高黏度为200～300Pa·s。

（5）螺带式叶轮

螺带式叶轮是搅拌高黏流体时不可少的一种叶轮形式。螺带的宽度约为叶径的5％～15％，通常为10％。螺带的枚数一般为2，称之为双螺带叶轮；也有用一条螺带的单螺带叶轮；有时将一枚螺带放在外侧，另一枚螺带放在中间，并使叶轮转动时，内外两条螺带推动液体前进的方向相反，设计时使得两条螺带推动液体的排量相同，这种螺带称内外单螺带见图7-49。与内外单螺带类似的还有螺带-螺杆式叶轮，见图7-50，螺带与螺杆分别使液体向相反方向流动，使全槽形成整体的轴向循环，在设计螺带-螺杆式叶轮时，也需注意使螺带与螺杆的排量相等。由于螺带式叶轮是用于搅拌高黏流体的，故其d/D应取得大，至少应等于0.9，甚至可使叶轮与槽之间几乎无间隙。而且为了提高传热能力，极力减少槽壁上的附着物，还可在螺带上装刮板。螺带的高度通常取槽底至液面的高度。质点沿螺带旋转一周在轴向移动的高度称螺距，一般螺带为一至两个螺距。一个螺距的高度约等于叶径。搅拌高黏流体时通常使用锚式和螺带式叶轮，然而二者的混合效果大有区别，锚式叶轮几乎不产生上下流动，在槽中心部的混合效果也较差，且液体黏度越高，这种缺点越明显。另一方面，螺带式叶轮利用其本身的结构特点和液体的黏性，产生以上下循环流为主的流动。随搅拌轴旋转的方向不同，槽内有螺带存在的外周部液体被向上推或向下压，同时在槽中心部则液体相应地下降或上升，从而形成全槽液体的上下循环流动。至于哪一种旋转方向好，不能一概而论，尽可能以小试确认。有时，回转方向不同，所需搅拌功率也不同。

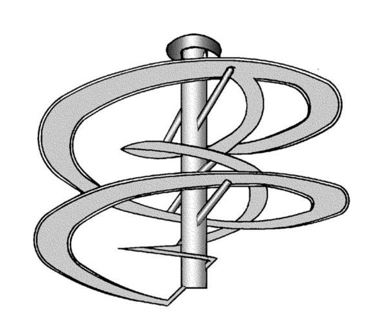


图7-49　内外单螺带式叶轮

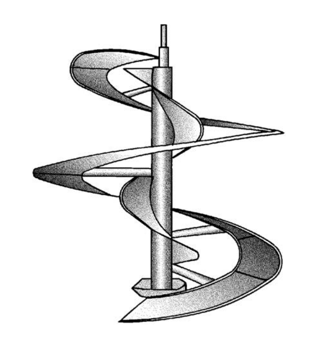


图7-50　螺带-螺杆式叶轮

螺带式叶轮常用于溶液聚合和均相本体聚合。

（6）MIG和INTERMIG叶轮

MIG式和INTERMIG式叶轮在欧洲使用较广泛。“MIG”的意义是多段逆流搅拌器，INTERMIG是其改进型。

这两种叶轮的设计原理是相同的，当叶轮旋转时，叶片的端部和根部分别把液体向相反的方向推进，促进液体形成轴向循环。由于MIG式和INTERMIG式常是多层地使用，因此从整个搅拌器看，这两种叶轮类似于一个非连续的内外单螺带叶轮或非连续的螺带-螺杆式叶轮。这两种叶轮适合于低、中黏度液体，特别适合于过渡流域下操作。在过渡流域，在叶轮近旁有小的湍流区，在使用多层叶轮的场合，相邻叶轮的湍流区能连接起来，形成全槽整体的轴向循环，故具有与内外单螺带叶轮相当的混合速率，另一方面这两种叶轮的功率数N_p小于内外单螺带，因此在过渡流域，其混合效率远高于内外单螺带叶轮。然而，当黏度很高，叶轮在层流域操作时，相邻叶轮使液体产生的轴向流动不能衔接起来，不能使全槽形成整体的轴向循环，

在相邻的叶轮之间有混合不良区，这时这两种叶轮的混合效果就比叶片连续的螺带式叶轮差得多了。因此，MIG 式和 INTERMIG 式叶轮不宜在 *Re* 数低于 100 的情况下操作。MIG 式叶轮曾成功地用于生产热塑性弹性体 SBS 树脂的溶液聚合反应器。

7.3.2.5 搅拌槽式聚合反应器的进展

20 世纪 80 至 90 年代有很多新型聚合反应器开发出来。其中用于低黏物系的不多，图 7-51～图 7-53 中的三种叶轮分别是美国莱宁公司的 A310 叶轮、法国 Robin 公司的 HPM 叶轮和美国 Chemineer 公司的半管叶圆盘涡轮。前两者是高效轴向流叶轮，用于聚合反应器的不多，主要用于聚合装置中的辅助搅拌设备，如有一腈纶生产厂，搅拌槽式聚合反应器只有两台，而配料槽、缓冲槽等辅助搅拌槽有 40 多台，其中绝大多数使用 A310 叶轮，A310 叶轮也曾用于 SBS 树脂溶液聚合。半管叶圆盘涡轮是用于气-液或气-液-固体系的高效叶轮，也可用于聚烯烃的淤浆聚合中。

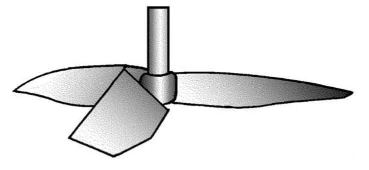




图 7-51 A310 叶轮

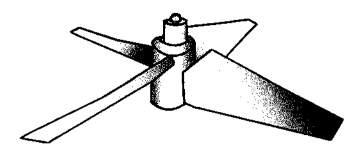


图 7-52 HPM 叶轮

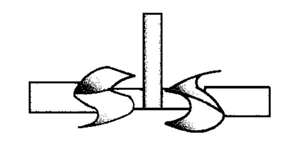


图 7-53 半管叶圆盘涡轮

图 7-54～图 7-56 是日本 20 世纪 90 年代开发出的用于广黏度域的三种搅拌叶轮，分别称最大叶片式、泛能式和叶片组合式叶轮，它们的黏度适用范围为 1mPa·s 至百万 mPa·s，很适用于溶液聚合，据报道也能用于乳液聚合和悬浮聚合。

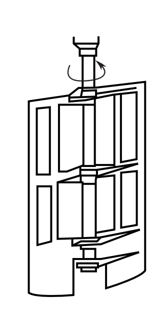


图 7-54 最大叶片式叶轮

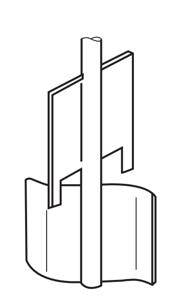


图 7-55 泛能式叶轮

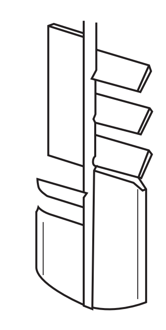


图 7-56 叶片组合式叶轮

图 7-57 是日立公司开发用于生产高分子量聚酯树脂的扭格子式反应器，能用于很高的黏度。图 7-58 和图 7-59 是三菱重工公司开发的两种用于高黏物系的聚合反应器，能用于溶液聚合和本体聚合，锥形螺带搅拌釜也能用于高黏聚合物系的脱挥发分。

图 7-60～图 7-62 是用于高黏物系的新型的双轴自清洁搅拌器。这些卧式双轴反应器能用于溶液聚合、本体聚合和缩聚，也能用于高黏聚合物系的脱挥发分。由于新本体聚合工艺不断开发，和有些新型的聚合体系具有非常高的黏度，如顺丁橡胶本体聚合工艺和用茂金属催化剂的间规聚苯乙烯合成工艺等，卧式双轴自清洁型聚合反应器显得越来越重要。

图 7-63 称全相（all phases）型搅拌器，所谓全相是指既能搅拌液体又能搅拌粉体或粉体中有少量液体的物料，在用茂金属催化剂聚合间规聚苯乙烯的场合，当转化率很低时聚合物系是低黏液体，随转化率的增高物料黏度急剧增高，并出现强的黏弹性，此时若搅拌器没有自清洁功能，聚合无法顺利进行，而当转化率很高时物系又变成粉体。对于这样的聚合物系，用有

自清洁功能的全相型卧式双轴搅拌器最合适。图 7-56、图 7-57 和图 7-29 中的卧式双轴搅拌器也属于全相型。

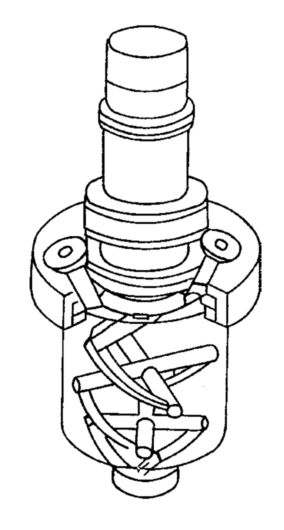


图 7-57　扭格子式反应器

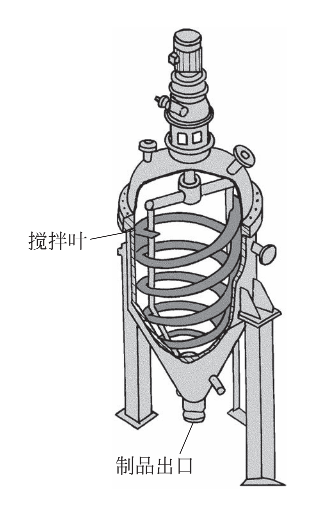


图 7-58　锥形螺带式反应器

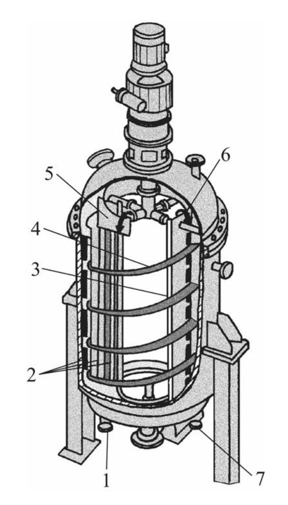


图 7-59　螺带-导流筒式反应器

1—导流筒热媒入口；2—刮壁板；3—导流筒；4—螺带；5—导流环；6—循环流；7—导流筒热媒出口

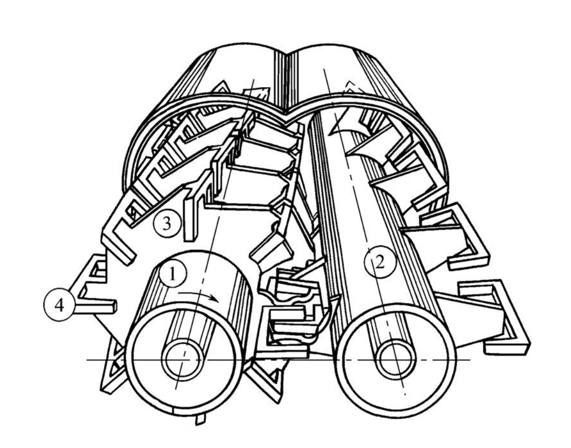


图 7-60　瑞士 LIST 公司的自清洁式卧式双轴聚合反应器

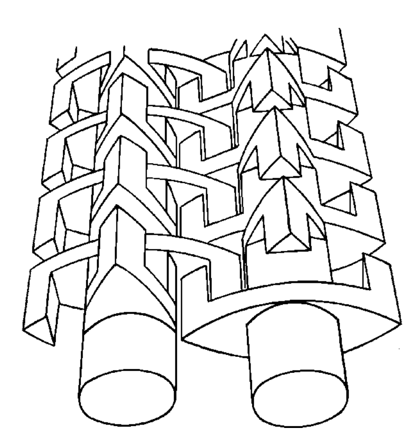


图 7-61　日本三菱重工的自清洁式卧式双轴聚合反应器

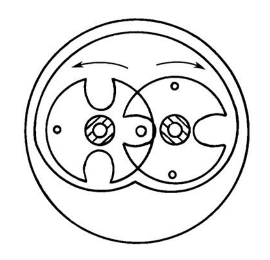
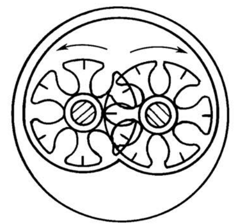
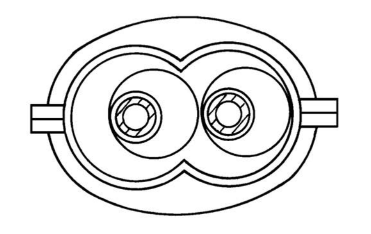




图 7-62　日本三菱重工公司的三种自清洁式卧式双轴搅拌器示意图

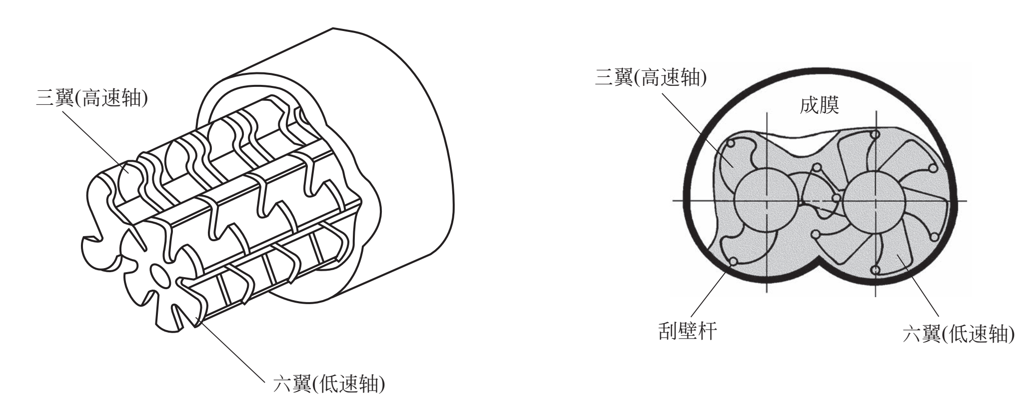


图 7-63　日本住友重机的全相型卧式双轴搅拌设备

图 7-64 和图 7-65 是两种组合式搅拌机，它能适应非常宽的黏度范围，非常适合于分批式溶液聚合和本体聚合，因为分批式聚合时，聚合初期体系黏度低，随聚合进行体系黏度急剧升高可达数万甚至数十万 mPa·s，一般的搅拌器很难适应这样宽范围的黏度变化。这两种组合式搅拌机用两台电动机分别驱动两个搅拌叶轮，中间的叶轮一般是适合于低、中黏液体，外面的框式或螺带式叶轮适用于高黏流体。在物系黏度低时，仅开动中间的叶轮，当体系黏度增高到某一临界值时，即搅拌轴上扭矩传感器达到某一临界值时，由微机控制会自动启动外部的框式或螺带式叶轮。

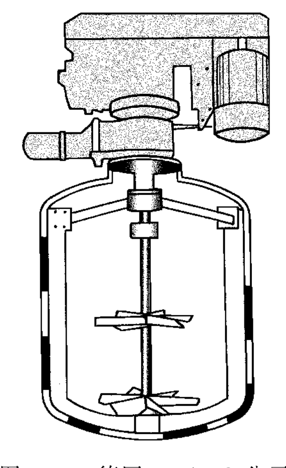


图 7-64　德国 EKATO 公司的组合式搅拌机

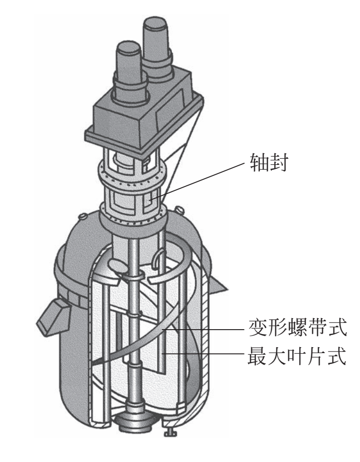


图 7-65　日本住友重机的组合式搅拌机

搅拌叶轮的选型主要根据三方面的信息：第一是根据搅拌目的；第二是按物料的黏度，因为每类叶轮都有一个合适的黏度范围；第三是参照搅拌槽容积的大小，因为有些叶轮可在数百甚至上千立方米的大型搅拌槽中使用，如 HPM 叶轮；而有些叶轮不宜使用于大容积的搅拌槽，如螺带搅拌器一般以 50m^3 为限。

图 7-66 是各种叶轮适用的黏度范围。由图 7-66 可见，虽然住友重机组合式和 EKATO 组合式搅拌机的黏度适用范围最广，但由于这两者的传动机构复杂，对于易于混合的低黏液体事实上不会予以选用。而最大叶片式、泛能式和叶片组合式三种搅拌器虽然对黏度的适应范围比组合式略小，由于其结构简单、制造方便，最有推广价值。锚式搅拌器对黏度的适应性也很广，但是搅拌低黏液体时在槽中部易形成所谓固体回转部的不良混合区，在搅拌高黏液体时轴

向循环能力不足，混合效果也不是很好，只能用于混合要求不高的场合。

当聚合物系的黏度高达百万 mPa·s 以上时，如生产超高分子量的聚丙烯酰胺、聚芳酯，以及用本体法制造顺丁橡胶时，则要使用能混合超高黏流体的橡塑加工设备，如双螺杆挤出机、捏合机和密炼机等。在用共混法制造接枝或嵌段共聚物时无疑也要使用这些橡塑加工设备。

图 7-66 下部是日常生活中常见的不同黏度的物质，以供参考。

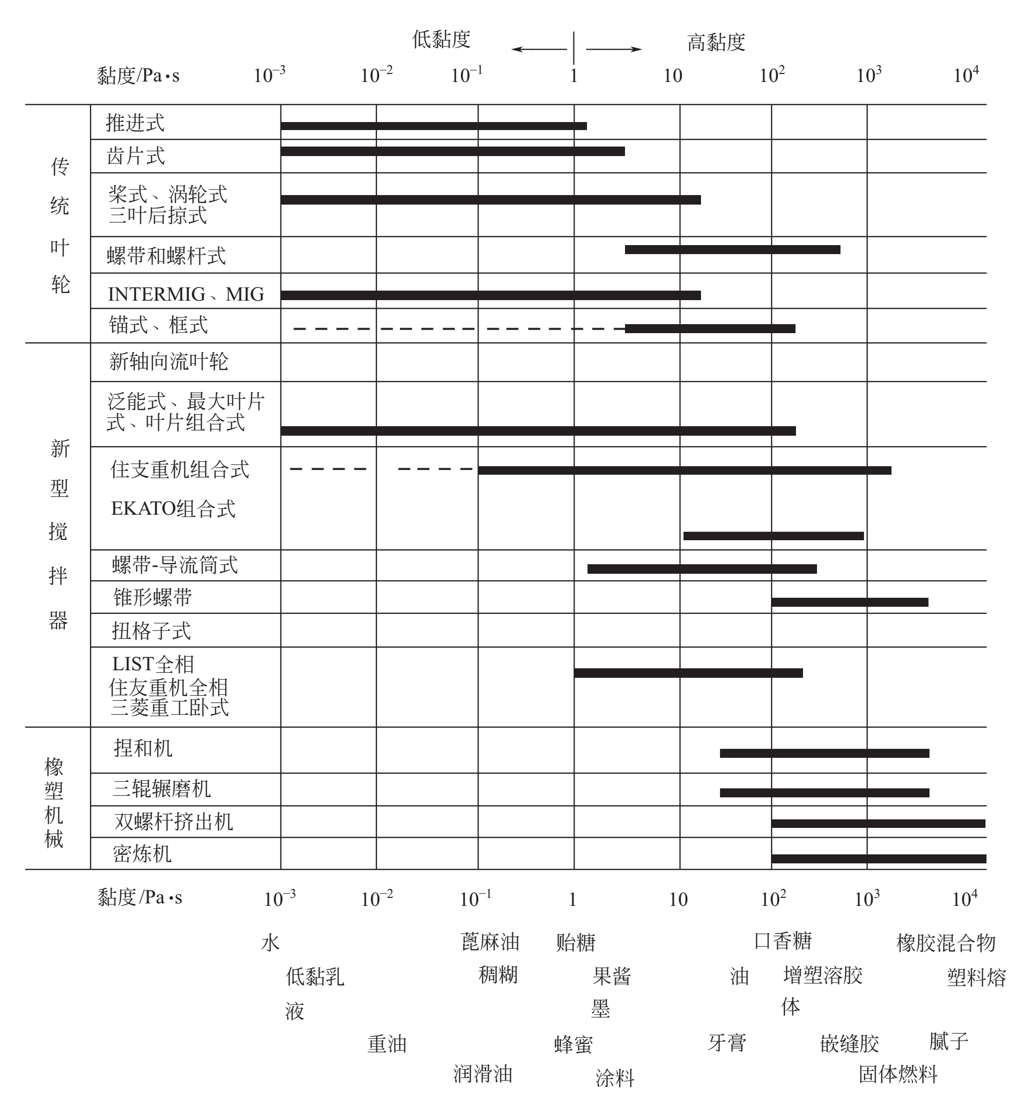


图 7-66　各种叶轮适用的黏度范围

文献中有一些搅拌设备选型的资料，见表 7-17，然而这些表都较陈旧，没有反映上述这些新型搅拌设备。

7.3.3　聚合反应器中的流动

搅拌过程是通过搅拌器的旋转向搅拌槽内输入机械能，从而使流体获得适宜的流动场（流场），并在流动场内进行动量、热量和质量的传递或者进行化学反应的过程。因此，流动场和输入能量这两个问题总是搅拌过程所研究的主要课题。即不同的操作目的需要什么样的流场，

表 7-17　搅拌叶轮选型表

搅拌器型式	流动状态			搅拌目的							
	对流循环	湍流扩散	剪切流	低黏度液混合	高黏度液混合传热反应	分散	溶解	固体悬浮	气体吸收	结晶	传热
涡轮式	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
桨式	○	○	○	○	○		○	○		○	○
推进式	○	○		○		○	○	○		○	○
折叶开启涡轮式	○	○		○		○	○	○			○
布鲁马金式	○	○	○	○	○		○				○
锚式	○				○		○				
螺杆式	○				○		○				
螺带式	○				○		○				

注：有○者为可用，空白者不详或不合用。C_e^* 越小则混合效率越高。

需要输入多大的能量；而各种型式的搅拌器在不同的操作条件下又能提供什么样的流场，能供给多大的能量。搅拌器的选型和设计其实就是这种需要和可能的匹配。

在搅拌槽内流体进行着复杂的三维流动。可用圆柱坐标将这流动分解成周向流（切向流）、径向流和轴向流。因此常用槽纵剖面上的径向和轴向速度分布以及槽横截面上的径向和切向速度分布来定量的描述流场。有时，仅需定性的获得槽内流体的流动形态，即只需知道槽内液体单元的运动轨迹，称为流型。

由于搅拌器对流体的作用主要体现在对液体的剪切和促使流体在槽内进行循环流动两方面，因此流场的信息对于优化设计搅拌设备和开发新型搅拌设备都是十分重要的。

7.3.3.1　湍流域用搅拌叶轮的流场

图 7-67 是用激光测速仪（LDA）在湍流域对三种典型的叶轮测得的二维流场，图（a）是径向流叶轮即圆盘涡轮的流场，图（b）是轴向流叶轮，即推进式叶轮的流场，图（c）是径向流和轴向流兼有的 45°折叶涡轮（简称 45°斜桨）的流场。流场图中的纵、横坐标的单位都是 mm。

搅拌釜内的流场可以分为叶轮区、射流区、主流区和二次流。叶轮区是搅拌桨扫过的区域，如图 7-67 所示。射流区是指流体经过搅拌桨的泵送作用，流体得到加速的那部分区域，没有明确的界限，而且随搅拌桨的类型变化，射流方向也有变化。如图 7-67(a) 中径向流叶轮的射流区一般在叶轮叶端与槽壁之间；轴向流叶轮的射流区则在叶轮的上下边缘，当叶轮是下压式安装时，射流区在叶轮的下边缘，见图 7-67(b)。而 45°斜桨的射流区介于径向流叶轮和轴向流叶轮之间，见图 7-67(c)，当搅拌桨是下压式安装时，形成射流的流体的一部分从叶轮的下边缘射出；另一部分从图中叶片的右边缘射出。主流区一般是指包括涡心在内剩下的大部分区域：径向流叶轮搅拌釜内包括几乎对称的两个涡流，轴向流叶轮包括一个主体涡流，而 45°斜桨包括流经叶轮区的、不对称的主体涡流和在叶轮下方的二次涡流。

7.3.3.2　由流速分布计算叶轮排量数和循环量数

排量是将流速按一定区域积分得到的流量，因此与积分区域密切相关。不同积分区域得到的排量其物理意义也不一样。

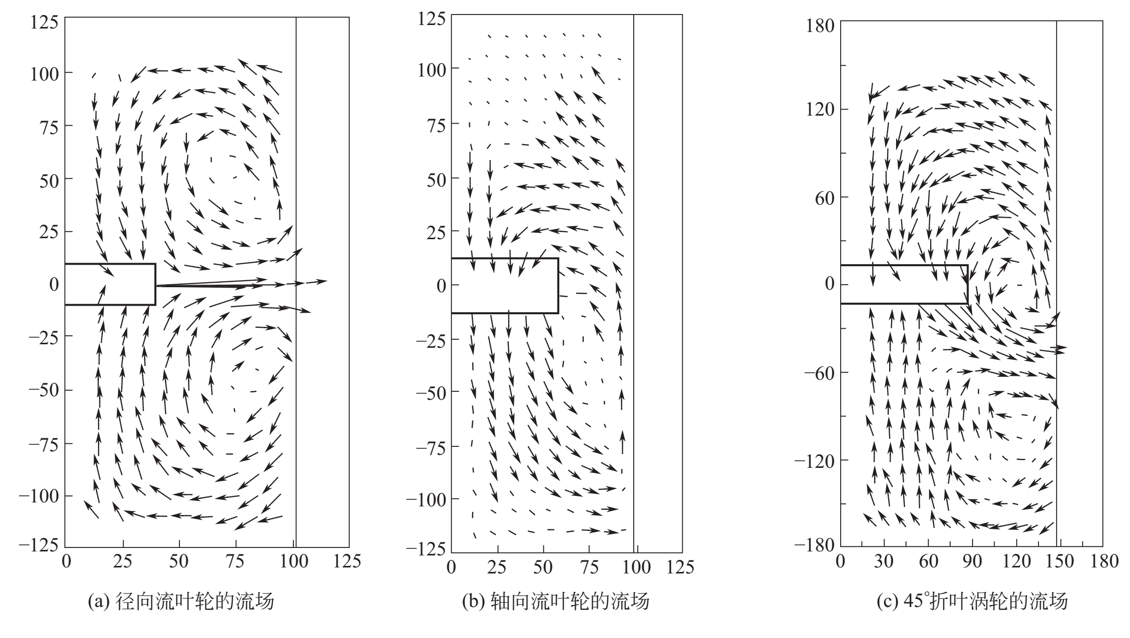


图 7-67　湍流搅拌釜内的典型流场

（1）排量数

叶轮的排量数是指进出叶轮区的无量纲流量。由于质量守恒，进入叶轮区的流量应该等于流出叶轮区的流量。叶轮区是一个直径等于桨径 d，高度等于桨宽 b 的圆柱体。对径向流叶轮，较方便的办法是在叶轮区的圆柱面上积分得到流出叶轮区的排量数 N_{qd}，如式(7-108)所示。

$$N_{qd}=\frac{\pi d\int_{-b/2}^{b/2}V_{r}dz}{ND^{3}} \tag{7-108}$$

对于轴向流叶轮的排量数，当搅拌桨为下压式时，由于流体从桨叶的上边缘和左右侧边进入叶轮区，而从桨叶的下边缘流出。故轴向流叶轮的排量数可以通过式(7-108) 求出。

$$N_{qd}=\frac{\pi\int_{r_{a}}^{d/2}V_{zd}rdr}{ND^{3}} \tag{7-109}$$

对于 45°斜桨的排量数，由于流体进入和流出叶轮区比较复杂：对于下压式 45°斜桨，虽然桨叶上边缘的流体完全流入叶轮区，但在桨叶的左右边缘有部分流入，也有部分流出，对于桨叶的下边缘，由于 45°斜桨的二次涡流，虽然大部分是流出叶轮区的，但也有相当一部分是进入叶轮区的。因此积分 45°斜桨的排量数比较复杂，至少必须获得包覆叶轮区的两个面上的速度分布，找出速度转换的地方，即速度为零的地方。45°斜桨的排量数的计算式见式(7-110)。

$$N_{qd}=\frac{\pi\int_{r_{0}}^{d/2}V_{zd}rdr}{ND^{3}}+\frac{\pi d\int_{-b/2}^{z_{0}}V_{r}dz}{ND^{3}} \tag{7-110}$$

上面三个积分式中

b——桨宽，m；

r_0——叶轮区下端面上轴向速度转换的半径，m；

d——搅拌桨直径，m；

V_r——径向速度，m/s；

D——搅拌釜直径，m；

V_{zd}——叶轮区下端面上的轴向速度，m/s；

r_a——轮毂半径，m；

z_0——叶轮区圆柱面上径向速度转换的高度，m；

N——转速，r/s。

（2）循环流量数

循环流量数相应于搅拌釜内主体流动的流量，包括叶轮的排量和二次流量（诱导流量）。因此，计算循环流量数必须知道涡心的位置和对应的速度分布。

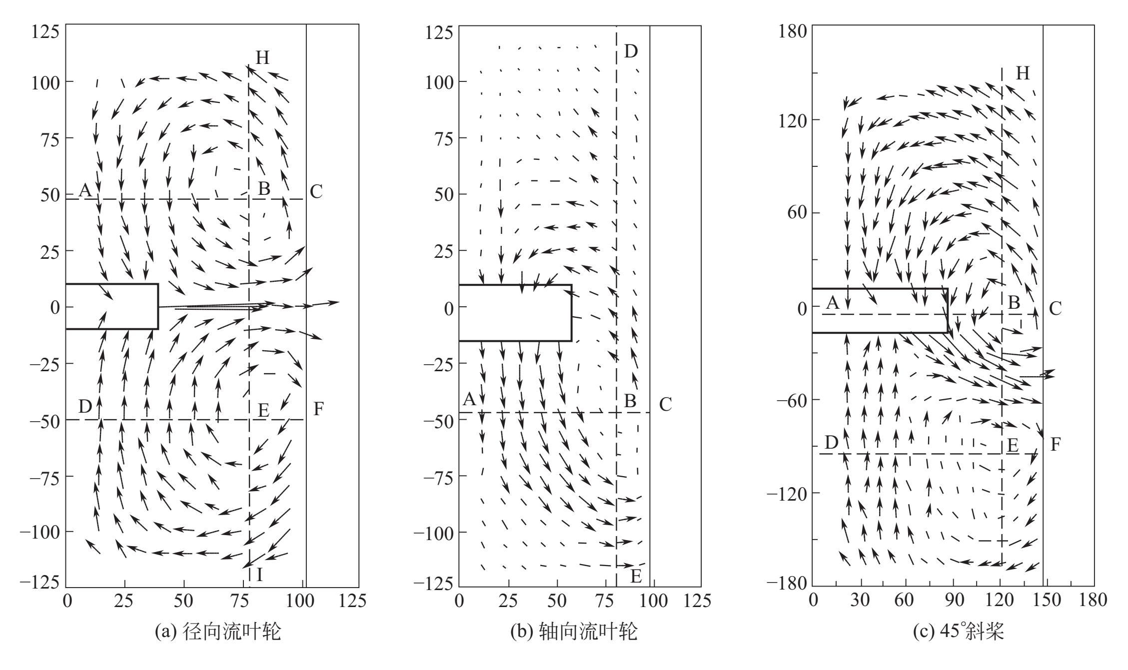


图 7-68　搅拌釜内循环流量积分区域

对于径向流叶轮搅拌釜内的循环流量数 N_{qc}，既可以从轴向速度积分计算得到，也可通过径向速度积分计算得到。

对于径向流叶轮，若在叶轮区上、下部的流场是对称的，则可沿图 7-68(a) 中的 AB 线积分，并按式(7-111) 求得径向流叶轮的循环流量数。

$$N_{qc}=2\left(\frac{\pi\int_{r_a}^{r_e}V_{zd}rdr}{ND^3}\right) \tag{7-111}$$

式中，r_a 和 r_e 分别相应于图 7-68(a) 中的 A、B 点。

对于轴向流叶轮搅拌釜内的循环流量数 N_{qc}，由于搅拌釜内只有一个涡环，情况比较简单，可以在图 7-68(b) 中把轴向速度沿线段 AB 积分计来计算。

对于 45°斜桨的循环流量数 N_{qc}，由于搅拌釜内存在二次流，计算循环流量数比较复杂。

如图 7-68(c) 所示，45°斜桨有两个涡心，B 为主循环流的涡心，E 为二次流的涡心。可以沿 BE 线积分求得 45°斜桨的循环流量并算出相应的循环流。

7.3.3.3　操作条件和流体的流变行为对流型的影响

Ⅰ. 操作条件对流型的影响

影响流型的操作条件可用雷诺数 Re 这个无量纲数群来表示，对于搅拌

$$Re=d^2N\rho/\eta \tag{7-112}$$

如 7.3.2 节中的图 7-46 所示。随 Re 的变化，涡轮式叶轮的流型发生很大变化。该图还揭示了 Re 与涡轮式叶轮和螺带式叶轮的三个重要的特性参数，即功率数 N_P、排量数 N_{qd} 和混合时间数 T_m 之间的关系。

N_P、N_{qd} 和 T_m 的表示式如下

$$N_P=P/\rho N^3d^5 \tag{7-113}$$

$$N_{qd}=Q_d/Nd^3 \tag{7-114}$$

$$T_m=\theta_m N \tag{7-115}$$

式中　d——桨径，m；

P——搅拌功率，W；

N——转速，r/s；

Q_d——叶轮的排量，m^3/s；

ρ——密度，kg/m^3；

θ_m——混合时间，s。

由于已在 7.3.2 节中对该图进行了详细叙述，操作条件对搅拌器流型的影响已在该图中清晰的反映出来，这里不再重复。

Ⅱ. 流体的流变行为对流型的影响

溶液聚合和均相本体聚合时，处理的流体是高分子浓溶液或高分子熔融体，它们通常具有假塑性甚至黏弹性，用同一搅拌器搅拌不同流变行为的流体时，槽内的流型是不同的。下面将讨论流体的流变行为，特别是流体的黏弹性对搅拌器产生的流型的影响。

(1) 流变行为的表征

对于流体的假塑性和黏弹性通常都用幂定律来表征。如流体的黏性可用式(7-116) 和式(7-117) 表示。

$$\tau=K_{psu}\dot{\gamma}^n \tag{7-116}$$

$$\eta_a=\frac{\tau}{\dot{\gamma}}=K_{psu}\dot{\gamma}^{n-1} \tag{7-117}$$

流体的弹性用第一法向应力系数 σ_1 表示。

$$\sigma_1=K_e\dot{\gamma}^{m-2} \tag{7-118}$$

在上三式中

m——流变参数；

n——流变参数；

K_e——弹性系数，$N\cdot s^2/m^2$；

K_{psu}——稠度系数，$kg\cdot s^{n-2}/m$；

τ——剪应力，Pa；

$\dot{\gamma}$——剪切率，s^{-1}；

η_a——表观黏度，Pa・s；

σ_1——第一法向应力系数，$N \cdot s^2/m^2$。

在研究传递过程时总是着眼于力的比值，这些比值用无量纲数表示。在搅拌黏弹性流体时常使用下列三个无量纲数

$$Re^* = d^2 N \rho / \eta_a \tag{7-119}$$

$$Wi = \sigma_1 N / \eta_a \tag{7-120}$$

$$r = Wi / Re \tag{7-121}$$

Re^* 为广义雷诺数，表示惯性力与黏性力之比，Wi 称韦森伯格（Weissenberg）数，表示法向应力对黏性力之比；r 表示弹性力对惯性力之比，不妨称之为弹惯比。

（2）流变行为对流型的影响

假塑性流体无非具有剪切稀化作用，故流体的假塑性对流型的影响不大。而在搅拌黏弹性流体时，由于会产生法向应力，有时会使流型发生明显的变化。

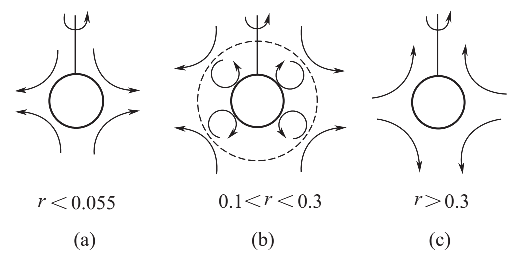


图 7-69　圆球在黏弹性流体中旋转时的流型

1974 年 Ulblecht 曾对有关圆球、圆盘和搅拌器在黏弹性流体中旋转时产生的二次流流型的研究作了综述。球在无弹性流体中旋转时，由于惯性力使流体沿搅拌轴吸入，再在球表面由惯性抛出，形成轴向循环见图 7-69(a)。然而在弹性强的黏弹性流体中，由于法向应力的存在会产生相反方向的流动，见图 7-69(c)。当两种力刚好平衡时，会在球表面形成一个孤立的旋涡，如图 7-69（b）中虚线圆所示。在此旋涡内的流体与槽内其余流体不混合。

判断法向应力和惯性力的相对大小可用弹惯比 r。实验表明，当 r 小于 0.055 时，流型由惯性力控制；当 r 在 0.1～0.3 的范围内会出现孤立的旋涡；当 r 大于 0.3 时，则流型完全由法向应力控制。

1977 年 White 等以开发高抗冲聚苯乙烯树脂为工业背景对多种搅拌器在三种聚合物溶液中旋转所形成的流型进行了研究。三种聚合物溶液是分别由聚丁二烯（PBD)、丁二烯-苯乙烯共聚物（SBR)、聚苯乙烯和溶剂苯乙烯所形成的。所用的搅拌有 8 种，其中 5 种是单层的，搅拌器分别是圆球、圆盘、四叶盘式涡轮、锚和三叶螺旋推进器；另有三种为三层的，搅拌器分别为圆棒、圆盘。搅拌桨桨径均为 19.5cm，转速均为 2r/s，实验温度为 23℃。实验时改变聚合物溶液的种类及浓度，观察其流型的变化。

所有搅拌器的一次流的流型均是轴对称的圆柱形，二次流叠加到一次流上。除了旋推进桨外，其它所有搅拌器的二次流的流型均类似，与图 7-69 类似，均存三种形式的流型，即惯性控制型、孤立旋涡型和法向应力控制型。为简单计，将分别称作 1 型、2 型和 3 型。螺旋推进器只有一种轴向循环流型。除螺旋推进器，其它所有搅拌器的流型是溶液浓度的函数，见表 7-18。

White 等提出了一个类似于 r 的判据 r^* 来判别流型从 1 型向 2 型和 3 型的过渡。

$$r^* = 0.4 \frac{\sigma_{10}}{\rho R^2} \tag{7-122}$$

式中，σ_{10} 为零剪切下的法向应力系数；R 为搅拌器的半径；ρ 为液体密度。

表 7-18　流型从 1 型向 3 型过渡的临界浓度

聚合物溶液	不同流型的临界浓度		
	1 型	2 型	3 型
PBD/苯乙烯	<10%	10%～13%	>13%
SBR/苯乙烯	<24%	24%～30%	>30%
PS/苯乙烯	<25%	25%～36%	>36%

White 等发现，当 $r^*<0.083$ 时，流型受惯性力控制；当 $0.083<r^*<0.25$ 时，形成孤立旋涡；当 $r^*>0.25$ 时，流型受法向应力控制。

由于聚合物溶液的浓度和 ρ 、σ_{10} 是一一对应的，故在桨径不变时，r^* 和聚合物溶液浓度亦有一一对应的关系，这就解释了表 7-18 中流型和聚合物浓度的对应关系。实验发现随溶液浓度增加，r^* 急剧增加。另一方面，在聚合物溶液浓度不变的情况下，r^* 反比于桨径的平方，因此桨径增大，r^* 急剧下降。也就是说，小桨径易产生法向应力控制的流型，大桨径易产生惯性力控制的流型。

螺旋推进式搅拌器是特殊的，不管 r^* 值如何均产生轴向流。事实上法向应力的存在加强了轴向流。所以对于黏弹性流体，使用像螺旋推进桨那样的具有强制推进作用的螺杆-导流筒式搅拌器或螺带-螺杆组合式搅拌器是合适的。三井东压的高抗冲聚苯乙烯（HIPS）装置中，最初用螺杆-导流筒式搅拌器作聚合反应器，后来改用螺带式搅拌器。

Carreau 等用螺带搅拌器对比过牛顿流体（甘油）、假塑性流体（2%CMC）和黏弹性流体（1%聚丙烯酰胺）的切向分布和轴向速度分布，结果如图 7-70 所示。由图可见，黏弹性流体的切向速度大于假塑性流体，牛顿流体的切向速度最小；而黏弹性流体的轴向速度远小于假塑性流体。图 7-70 中的虚线表示轴向速度的波动值，可见黏弹性流体的轴向速度波动很小。

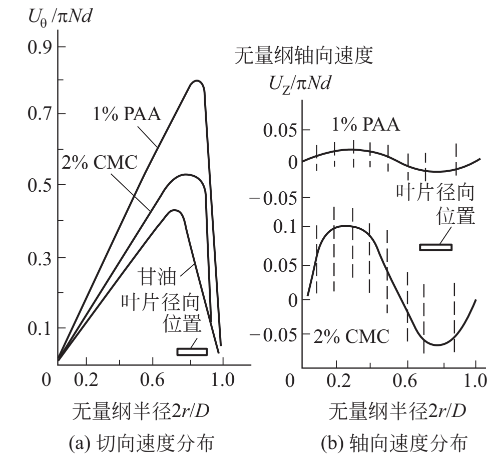


图 7-70　三种液体的无量纲速度分布

7.3.3.4　从流场信息优化搅拌叶轮设计和操作

Ⅰ. 高黏液体用叶轮的设计和操作优化

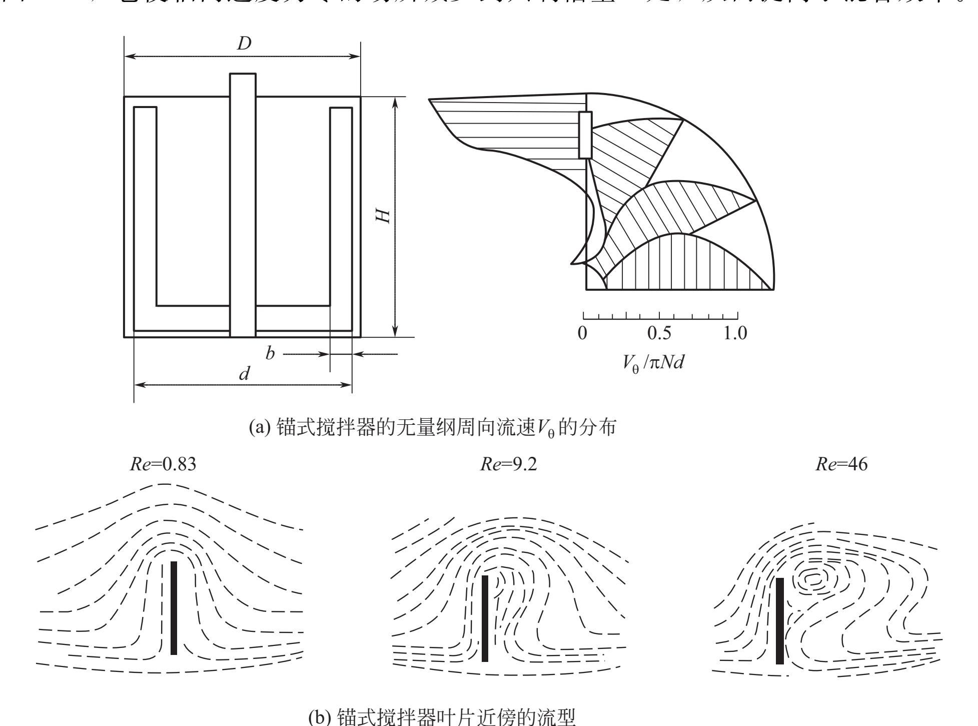
(1) 锚式叶轮

锚式叶轮主要产生周向流，其叶片近傍的周向速度分布见图 7-71(a)，而叶片近傍的流型见图 7-71(b)。当搅拌高黏流体时，在锚式叶轮下方有不良混合区，故锚式叶轮不宜用于高黏流体需要达到高度混匀的场合。由图 7-71(b) 可见，当 Re 数等于 0.83 时，叶片两侧的流型是对称的；当 Re 数等于 9.2 时，叶片两侧的流线明显地不对称；当 Re 数等于 46 时，叶片背面有很大的旋涡，正是这些旋涡促使流体进行混合，故操作锚式叶轮时，Re 须大于 50。

(2) 螺带搅拌器

双螺带搅拌器的流型和流速分布见图 7-72。图中靠槽壁处的流体被螺带往下压，流体在中部往上升，形成轴向循环流动，促使高黏流体混合。螺带式搅拌器对高黏流体的混合效果比锚式要好得多。然而从流速分布图可见，用螺带搅拌器时，槽中有三处流体的轴向速度为零，即槽壁、轴表面和图中虚线所示之处，这三处为混合死区。作为改进，可用无中心轴的锥形螺

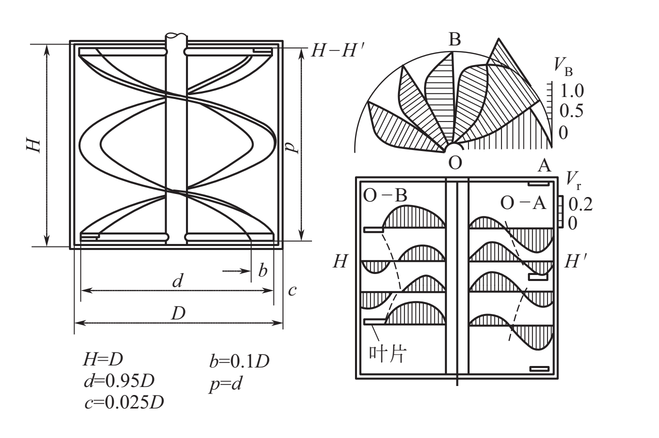
带，见图 7-73，它使轴向速度为零的场所减少到只剩槽壁一处，从而提高了混合效率。



(a) 锚式搅拌器的无量纲周向流速V_θ的分布

(b) 锚式搅拌器叶片近傍的流型

图 7-71　锚式搅拌器的流型和流速分布



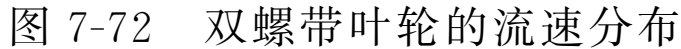


图 7-72　双螺带叶轮的流速分布

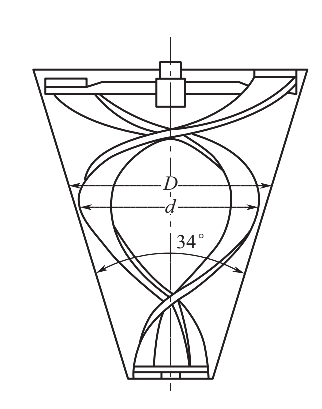


图 7-73　锥形螺带

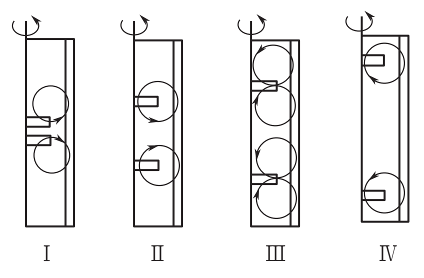
Ⅱ. 多层叶轮的设计优化

聚合反应会放出大量聚合热，故反应器的散热非常重要。高径比 H/D 较大的瘦长型槽比矮胖型槽有更大的单位体积传热面，常用作聚合反应器。一般认为，在有挡板的情况下，一个叶轮的有效作用高度约与槽径相当，因此当 H/D 大于 1 时，往往要采用双层叶轮，当 H/D 大于 2 时则采用三层叶轮。还有，在进行淤浆聚合的气-液-固三相搅拌槽中，几乎都是采用多层圆盘涡轮的方案。故多层叶轮的选用和配置十分重要。这里以聚合反应器中常用的双层径向流叶轮和双层 45°斜桨为代表讨论其优化配置问题。

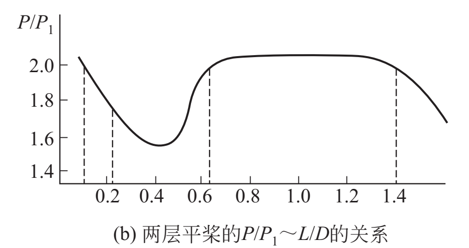
（1）双层径向流叶轮

翁志学等对双层的流型、功耗和混合时间与叶轮间距之间的关系进行了研究，实验时液深

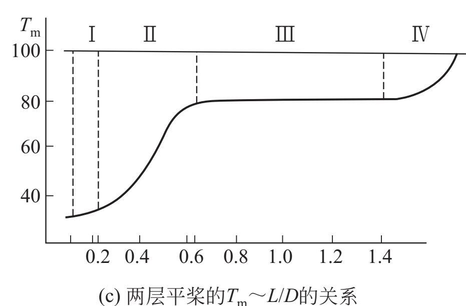
H 等于 $2D$，d/D 为 0.4，b/D 为 0.1，层间距以 L 表示，槽内装有四枚挡板，挡板宽 W_b 为 $0.1D$。从图 7-74 中可见，P/P_1 表示双层叶轮的搅拌功率与单层时的比值，T_m 为无量纲混合时间。当 L/D 等于 0.1，即将两层叶轮合并时，相当于叶宽增加一倍的单层叶轮，此时 P/P_1 等于 2，达最大值，同时 T_m 最小，即混合最快。当 L/D 等于 0.3～0.4，P/P_1 有一最小值，此时流型仍与单层桨相似，由于上、下两层桨形成的轴向循环流的重叠区比前者减少，故 T_m 有所增加。当 L/D 等于或大于 0.6 时，两层叶轮的相互干涉消失，成为各自独立作用的情况，这时 P/P_1 又等于 2，T_m 进一步增加。当 L/D 大于或等于 1.4，上层叶轮之上和下层叶轮之下的液层减薄，P/P_1 又小于 2。在此场合，两叶轮的作用范围脱节，混合速率变得更慢。三层叶轮的情况与两层类似。通常 L/D 在 0.3～1.0 之间，多层桨的搅拌功率最多为单层桨的搅拌功率和层数之积。



(a) 两层平桨的层间距与流型的关系



(b) 两层平桨的P/P_1～L/D的关系



(c) 两层平桨的T_m～L/D的关系

图 7-74　两层平桨的层间距与流型、搅拌功率和混合时间的关系

由此可知，使用多层叶轮时，各层叶轮均有自己的作用范围，轴向大循环不易形成，轴向混合并不理想。对轴向混合要求高的场合，以使用长径比小的槽配合单层叶轮为好，也可用较小层间距的双层叶轮来适当提高槽的长径比以增加单位体积传热面积。一些新型的氯乙烯悬浮聚合反应器，如 20 世纪 80 年代美国 Goodrich 公司开发的 $70m^3$ 釜和 90 年代初日本神钢泛技术公司于开发的 $75m^3$ 釜等都采用靠得很近的两层后掠叶叶轮，其道理就寓于此。

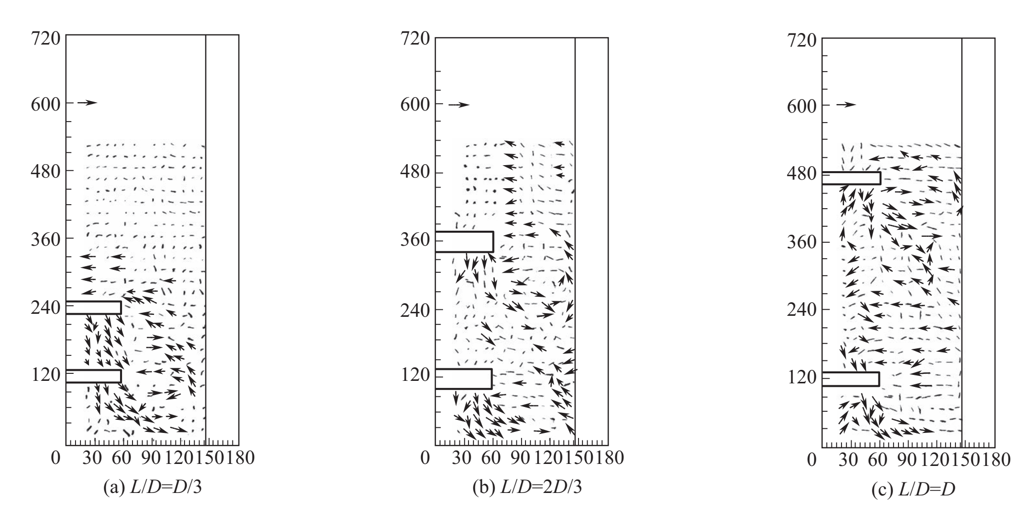
（2）双层 45°斜桨

1998 年毛德明用激光测速仪详细地测定了双层圆盘涡轮式桨、双层三叶后掠式桨、双层布鲁马金式桨、双层平直叶涡轮桨、双层 45°斜桨和多种形式的双层组合桨的流速分布、搅拌功率、混合时间随叶轮直径和层间距的变化，并从流速分布分别求得了各种叶轮的排量数、循环流量数和脉动排量数。对于前五种双层径向流桨，其研究结果定性地与图 7-74 所示的结果基本相符。这里仅介绍双层 45°斜桨的研究结果。

45°斜桨有上推式和下压式之分，以 PTU 表示上推式 45°斜桨，以 PTD 表示下压式 45°斜桨。双层 45°斜桨应有四种组合方式，即 PTD＋PTD，PTU＋PTU，PTD＋PTU 和 PTU＋PTD，规定第一个出现的桨型符号为下层叶轮。例如符号 PTU＋PTD 即表示下层为上推式 45°斜桨加上层为下压式 45°斜桨的组合。

图 7-75 是 PTD＋PTD 组合桨的流场随层间距的变化。当层间距等于 $D/3$ 时，下层叶轮的下部几乎与单层 45°斜桨下部的流场［参见图 7-68(c)］相似，由于下层叶轮离槽底距离较小，因此下层叶轮的二次流所占的区域非常小。两叶轮之间的轴向流动比较强，从上层叶轮流出的液体几乎垂直地进入下层叶轮。将此种两个叶轮的排量相连接的情况称为“连接流”。由

图可见，此时在搅拌槽的上半部液体流动是很弱的。



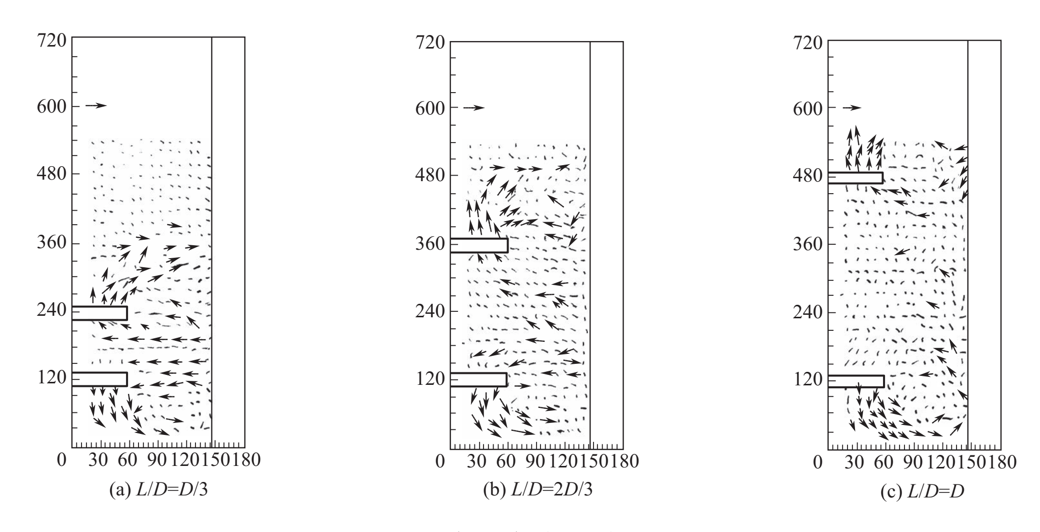
(a) $L/D=D/3$ (b) $L/D=2D/3$ (c) $L/D=D$

图 7-75 双层 45°斜桨的流场（$d=D/3$，$C=D/3$）

当层间距增大至 $2D/3$ 时，下层叶轮下部的流动受层间距增大的影响较小。两层桨之间的流动不是很强，出现了上部 45°斜桨的二次流，搅拌槽上半部的液体流动有所增强。上层叶轮的流动没有与下层叶轮的流动连接起来，造成了一定的分区现象，称此两叶轮的流动为“平行流”。

当层间距等于 D 时，流场的规律与层间距等于 $2D/3$ 时相似，但两桨之间的二次流的区域变得更大，整个搅拌槽内的流动几乎是两个单桨流场的叠加。

对 PTD＋PTU 组合桨，层间距对流场的影响见图 7-76。三个层间距下，下层叶轮的下部均无二次流，两桨之间的流动几乎都是平行流，即都有明显的分区现象。平均轴向速度较小，而平均径向速度较大，径向流从槽壁流向轮毂，在轮毂附近分成两股，分别向上和向下，回到上层 45°斜桨和下层 45°斜桨。



(a) $L/D=D/3$ (b) $L/D=2D/3$ (c) $L/D=D$

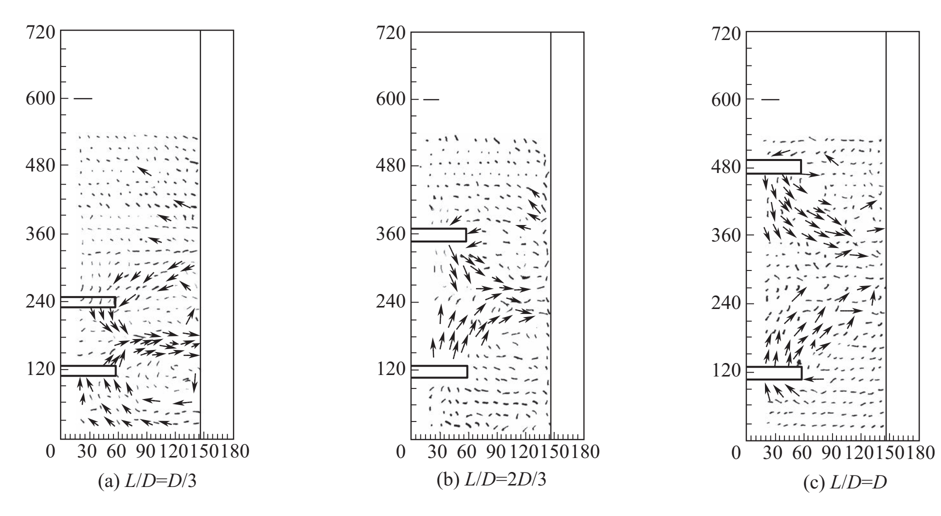
图 7-76 PTD＋PTU 组合 45°斜桨的流场（$d=D/3$，$C=D/3$）

对于 PTU＋PTD 组合桨，有二次流出现在两个 45°斜桨之间的区域。当层间距等于 $D/3$ 时，两层 45°斜桨之间的流动在靠近轮毂处有一个小范围的流动弱区，但主体特征非常像单个

径向流叶轮所产生的射流，即整个搅拌槽内的流型主要为两个主体循环所产生的涡环，不产生明显的分区现象，见图 7-77(a)。此时搅拌槽内的流动可以认为是“连接流”。

当层间距等于 $2D/3$ 时，两层桨之间的流动弱区消失，见图 7-77(b)，该区域内的流动仍然像单个径向流叶轮所产生的射流，高湍动区域仍能连接，槽内只有两个涡环，流动仍是“连接流”。

当层间距等于 D 时，由于两桨之间的区域较大，使 45°斜桨有足够的空间产生各自的二次流，流动弱区的范围较大，因此两桨之间的连接不是非常密切，见图 7-77(c)，但高湍动区域仍在一定程度上得到连接。



(a) $L/D=D/3$　(b) $L/D=2D/3$　(c) $L/D=D$

图 7-77　PTU＋PTD 组合桨的流场（$d=D/3$，$C=D/3$）

还对双层 45°斜桨的四种组合测量了功率准数 N_p 和混合时间数 T_m 和比单位体积混合能 C_e^* 这三个重要的特性参数与层间距的关系（桨径等于 $D/2$，叶片宽度等于 $d/5$），结果分别见图 7-78～图 7-80。

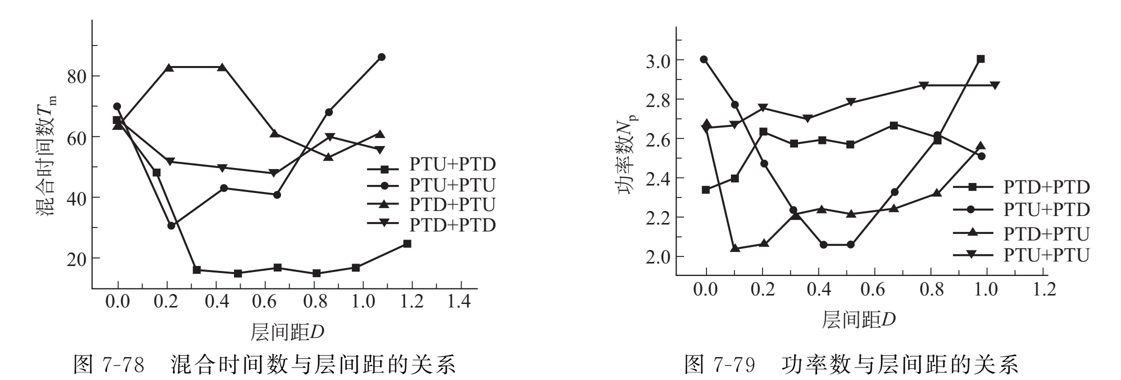


图 7-78　混合时间数与层间距的关系　　图 7-79　功率数与层间距的关系

可发现：PTU＋PTD 组合与其它组合相比，当层间距大于 $0.3D$ 时，混合时间数最小，即混合速率最高，同时其消耗的搅拌功率也较低，故当层间距大于 $0.3D$ 后，其比单位体积混合能 C_e^* 一直保持在最低的水平，亦即其混合效率是各种组合中最高的。这与由于其流型呈现明显的连接流，即不产生分区现象的缘故。与之相反，在流场图产生明显分区现象的 PTD＋PTU 组合桨，则在很大层间距范围内混合速率最慢，混合效率最低。

由此可见，流场的观测能获得有关搅拌槽内平均流速分布、脉动速度分布、叶轮的排量、

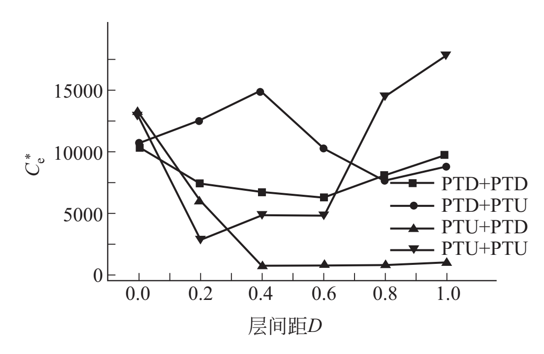


图 7-80　双层 45°斜桨的比单位体积混合能 C_e^* 与层间距的关系

流体在槽内的流动状态等大量信息，有利于从本质上理性地认识各种叶轮的操作状态，对于搅拌设备的设计和优化是十分有用的。

7.3.4　搅拌设备的功耗、排量和混合

常用搅拌叶轮如 7.3.1 节中的图 7-30 所示。在设计搅拌设备时，叶轮的搅拌功率、排量和混合速率及混合效率是最重要的设计信息。因此用于计算搅拌功率、排量和混合效率的无量纲数，即功率数 N_P、排量数 N_{qd}、循环流量数 N_{qc}和混合时间数 T_m 是表征叶轮搅拌特性的主要参数。还有，如 7.3.2 节中所述，由于叶轮对流体的搅拌所作的功能消耗在对流体进行剪切和促使流体进行循环两方面，N_P/N_{qd}是表征消耗于剪切和循环的能耗的比值的参数，N_P/N_{qd}越大则表示消耗于剪切的比例越大，该比值也是一个重要的设计参数。

许多常用叶轮的特性参数如 N_P、N_{qd}、N_{qc}、N_P/N_{qd}、T_m 和 K_P 等列于 7.3.2 节中的表 7-15 和表 7-16。在设计搅拌设备时，叶轮的尺寸常与这些表中的数据不符，故这些表中的数据有局限性，有必要再核对一些聚合反应器中常用叶轮的特性参数及其计算式。

7.3.4.1　搅拌功率

搅拌功率数 N_P 是搅拌设备最基本的特性参数之一。搅拌功率按下式计算。

$$P = N_P \rho N^3 d^5 \tag{7-123}$$

由于密度ρ、转速 N 和叶轮直径 d 三个参数很易求得，故计算搅拌功率的关键是求出功率数 N_P。

影响搅拌功率 P 的主要因素有四种。

① 有关搅拌叶轮的因素，如叶轮直径 d、叶宽 b、倾斜角 θ、转速 N、单个叶轮上的叶片数 n_p 和叶轮离槽底高度 C 等。

② 有关搅拌槽的因素，如槽形、槽径 D、液深 H、挡板数 n_b、挡板宽 W_b。

③ 有关被搅液体的因素，如液体的密度ρ、黏度η。

④ 重力加速度 g。

可以推导出搅拌功率数 N_P 一般化关联式为

$$\begin{aligned} N_P &= \frac{P}{\rho N^3 d^5} = K \left(\frac{d^2 N \rho}{\eta}\right)^p \left(\frac{dN^2}{g}\right)^q f\left(\frac{d}{D}, \frac{b}{D}, \frac{H}{D}, \theta, \cdots\right) \\ &= K Re^p Fr^q f\left(\frac{d}{D}, \frac{b}{D}, \frac{H}{D}, \theta, \cdots\right) \end{aligned} \tag{7-124}$$

式中　Fr——弗劳德数；
　K——方程式系数；
　N_P——功率数；
　p、q——方程式参数。

一般情况下，Fr 数的影响很小，可将其包含在系数 K 中。

计算 N_P 有两种方法：一是用算图直接求取，如很多资料中都引用的 Rushton 算图等，这里不再赘述；二是用公式计算。

Ⅰ. 永田进治的搅拌功率计算式

在介绍搅拌功率的计算式时，先介绍日本永田进治的计算式，因为该式是适用于全流域的计算式，即既能计算湍流域、过流流域，也能计算层流域，对说明搅拌功率计算的基本理论最合适。然后再介绍一些聚合反应器中常用的搅拌叶轮，如三叶后掠式、布鲁马金式、螺带式和螺带-螺杆式等叶轮的功率计算式。

对于无挡板搅拌槽的情况。永田进治对双叶平桨或双叶斜桨得到如下的搅拌功率计算式

$$N_P=\frac{A}{Re}+B\left(\frac{1000+1.2Re^{0.66}}{1000+3.2Re^{0.66}}\right)^p\left(\frac{H}{D}\right)^{(0.35+b/D)}[\sin(\theta)]^{1.2} \tag{7-125}$$

$$N_P=\frac{P}{\rho N^3 d^5}, Re=\frac{d^2 N\rho}{\eta}$$

式中，A、B、p 为方程式参数，可由 b/D 和 d/D 计算。

$$\begin{aligned} A&=14+\left(\frac{b}{D}\right)\left[670\left(\frac{d}{D}-0.6\right)^2+185\right] \\ B&=10^{[1.3-4(b/D-0.5)^2-1.14(d/D)]} \\ p&=1.1+4\left(\frac{b}{D}\right)-2.5\left(\frac{d}{D}-0.5\right)^2-7\left(\frac{b}{D}\right)^4 \end{aligned} \tag{7-126}$$

当 $b/D\leqslant 0.3$，则 p 的算式中的包含四次方的项可忽略。

(1) 无挡板时的搅拌功率

对在无挡板搅拌槽中进行湍流操作的情况，上式也能用于近似计算多层叶轮或一叶轮上有多于两个叶片的情况，其条件是叶片不是曲面，各层叶轮的叶片的倾角 θ 和叶轮直径 d 必须一致。计算时要使这些叶轮的叶宽折合成当量的二叶叶轮的叶宽，见图 7-81。还有，在湍流操作时由于槽中部是固体回转部，叶片中部所受到的液体阻力很小，故锚式和框式叶轮也能作为二叶大平桨来计算，见图 7-82。不仅在湍流域，对于搅拌高黏液体的情况，锚式和框式叶轮也能用永田式估算，条件是锚式叶轮的直边宽度 W 必须大于或等于槽径的 1/10。

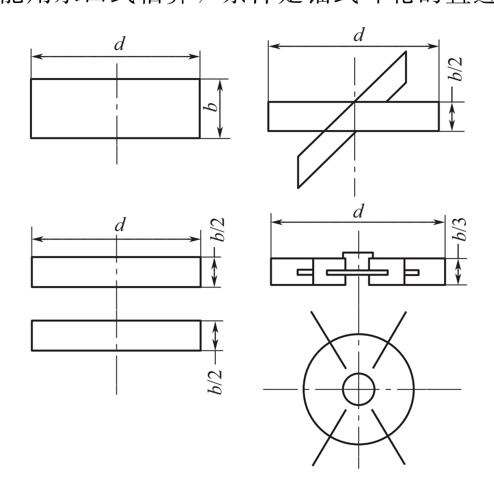


图 7-81 无挡板槽中相搅拌功率的叶轮

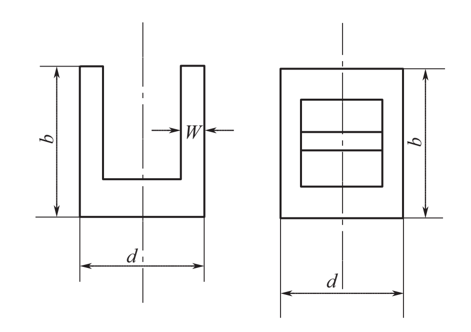


图 7-82 锚式和框式叶轮作为叶径和叶宽相同的二叶大平桨计算

(2) 有挡板时的搅拌功率

在湍流状态下插入挡板会使搅拌功率大幅提高，当挡板宽度 W_b 和挡板数 n_b 满足下列关系时，搅拌功率最大。

$$(W_b/D)^{1.2}n_b \equiv K_b = 0.35 \tag{7-127}$$

式中　K_b——挡板系数。

当 $K_b=0.35$，则称全挡板条件；当 $0<K_b<0.35$，则称部分挡板条件。K_b 取 0.06～0.12 时可使混合能耗最小。

① 二叶平桨在全挡板时的搅拌功率（见图 7-83）。在湍流域，全挡板的 N_P-Re 关系为一水平线，此线的延长线与低 Re 时的 N_P-Re 曲线的交点所对应的 Re 即表示由层流转变成过渡流时的临界 Re，记作 Re_c。Re_c 可用下式计算。

$$Re_c = \frac{25}{(b/D)}\left(\frac{d}{D}-0.4\right)^2 + \left[\frac{b/D}{0.11(b/D)-0.0048}\right] \tag{7-128}$$

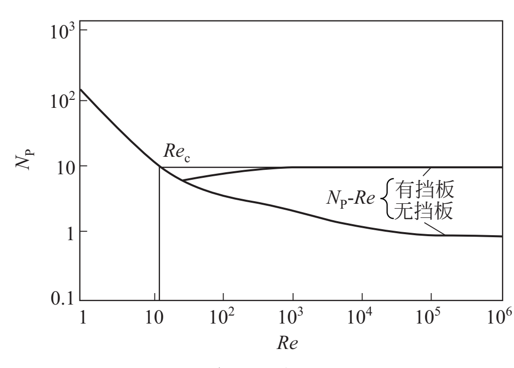


图 7-83　平直叶涡轮的 N_P-Re 图

将 Re_c 代入式(7-125)，求得的 N_P 值就是全挡板时的 N_P 数，记作 N_{Pmax}。搅拌器在低黏流体中的启动功率也可用 N_{Pmax} 计算。

② 二叶折叶涡轮在全挡板时的搅拌功率。记倾角为 θ 的折叶涡轮的临界雷诺数为 R_θ，R_θ 可由 Re_c 来计算。

$$R_\theta = 10^{4[1-\sin(\theta)]}Re_c \tag{7-129}$$

将 R_θ 代入式(7-125)，可求得二叶折叶涡轮在全挡板时的 N_{Pmax}。

③ 部分挡板时的搅拌功率。部分挡板时的 N_P 与全挡板时的 N_{Pmax} 和无挡板时的 $N_{P\infty}$ 有如下关系

$$\frac{N_{Pmax}-N_P}{N_{Pmax}-N_{P\infty}} = \left[1-2.9\left(\frac{W_b}{D}\right)^{1.2}N_b\right]^2 \tag{7-130}$$

在槽内安装挡板的情况下，多层桨的搅拌功率不能用永田式计算，如 7.3.3 节讨论双层桨的流型时所述，双层桨的搅拌功率与层间距有关，而永田式中未考虑层间距的影响。

（3）圆管的挡板系数

槽式反应器中常使用直立内冷管，这些管兼有挡板的作用。可将圆管外径乘上校正系数 K_r 作为有效挡板宽度来计算 K_b。K_r 与挡板和槽壁的间隙 ΔC 的关系见表 7-19。

表 7-19　圆管作挡板时的校正系数 K_r

$\Delta C/D$	0	0.025	0.050	0.075	0.10	0.131
K_r	0.78	0.70	0.57	0.48	0.50	0.63

【例 7-1】　在内径 D 为 2.4m 的搅拌槽内，加入黏度为 0.2Pa·s 的液体，密度为 1200kg/m³，液深为槽径的 0.7，桨型为二叶桨式，桨径 d 为 1.2m，叶宽 b 为 0.48m，搅拌转速为 1r/s，求：

（1）若槽内无挡板，叶片倾角 θ 分别为 90°、45°和 30°时的 N_{Po}；

（2）在全挡板情况下，叶片倾角如上述三种时的 N_{Po}；

（3）槽内分别安装两枚（$n_b=2$）和四枚挡板，挡板宽 W_b 为 0.24m，且叶片倾角 θ 为 90°时的 N_{Po}。

解　将该搅拌操作情况整理见表 7-20。

表 7-20 计算条件表（例 7-1）

序号	桨 型	d/D	b/D	N_P	n_b	θ /(°)	H/D	W_b/D	d /m	N /(r/s)	ρ /(kg/m³)	η /Pa·s
1	二叶桨式	0.5	0.2	2	0	90	0.7	0	1.2	1	1200	0.2
2	二叶桨式	0.5	0.2	2	0	45	0.7	0	1.2	1	1200	0.2
3	二叶桨式	0.5	0.2	2	0	30	0.7	0	1.2	1	1200	0.2
4	二叶桨式	0.5	0.2	2	2	90	0.7	0.1	1.2	1	1200	0.2
5	二叶桨式	0.5	0.2	2	4	90	0.7	0.1	1.2	1	1200	0.2

（1）对于无挡板、倾角为 90°的场合，用式(7-126）分别算出 $A=52.34$、$B=2.34$、$p=1.89$；

$$Re=d^2N\rho/\eta=8640;$$

$$\left(\frac{1000+1.2Re^{0.66}}{1000+3.2Re^{0.66}}\right)^p=\left(\frac{1000+1.2(8640)^{0.66}}{1000+3.2(8640)^{0.66}}\right)^{1.89}=0.873;$$

由式（7-125）可得

$$N_P=\frac{52.34}{8640}+2.34(0.873)(0.7)^{(0.35+0.2)}(1.0)^{1.2}=0.861$$

同理可算出无挡板、倾角为 45°和 30°的 N_P 值。

（2）对于全挡板、倾角为 90°的场合，由式(7-128）得

$$Re_c=\frac{25}{(0.2)}(0.5-0.4)^2+\left[\frac{0.2}{0.11(0.2)-0.0048}\right]=12.88,$$

将 Re_c 代入式(7-129)，则可得

$$N_P=\frac{52.34}{12.88}+2.34\left[\frac{1000+1.2(12.88)^{0.66}}{1000+3.2(12.88)^{0.66}}\right]^{1.89}(0.7)^{(0.35+0.2)}[1.0]^{1.2}=5.95$$

（3）对于全挡板，倾角为 45°的场合，由上述 Re_c 值和式(7-129）得

$$R_\theta=10^{4[1-\sin(\theta)]}\cdot Re_c=10^{4[1-\sin(45°)]}\cdot(12.88)=191.4$$

将所得 R_θ 代入式(7-125)，则

$$N_P=\frac{52.34}{191}+2.34\left[\frac{1000+1.2(191)^{0.66}}{1000+3.2(191)^{0.66}}\right]^{1.89}(0.7)^{(0.35+0.2)}[\sin(45°)]^{1.2}=1.41$$

将倾角改成 30°，同理可算出全挡板下的 N_P 值为 0.64。

（4）对于四枚挡板，挡板宽与槽径之比 $W_b/D=0.1$，且叶片倾角为 90°的场合，由式(7-127）得挡板系数 K_b 为

$$K_b=(W_b/D)^{1.2}(n_b)=(0.1)^{1.2}(3-4)=0.25$$

另一方面，当 Re 很大时，则式(7-125）可简化为

$$N_{P\infty}=B\left(\frac{1.2}{3.2}\right)^p\left(\frac{H}{D}\right)^{(0.35+0.2)}[\sin(\theta)]^{1.2}$$

$$=2.34\left(\frac{1.2}{3.2}\right)^{1.89}(0.7)^{(0.35+0.2)}=0.301$$

再由式(7-130）可得

$$\frac{N_{P\max}-N_P}{N_{P\max}-N_{P\infty}}=\left[1-2.9\left(\frac{W_b}{D}\right)^{1.2}N_b\right]^2=[1-2.9(0.1)^{1.2}(4)]^2=0.0719$$

在上式中将 $N_{P\max}=5.95$、$N_{P\infty}=0.301$ 代入，则可解得

$$N_{P_{part}}=5.55$$

同理，可求得只有两枚挡板时的 $N_{P_{part}}=3.68$。

以上全部计算结果都列入表 7-21 中。

表 7-21　计算结果表（与表 7-20 对应）

序号	桨　型	A	B	p	Re	Re_c	R_θ	N_{Pno}	$N_{P\infty}$	N_{Pmax}	$N_{P_{part}}$
1	二叶桨式	52.34	2.34	1.89	8640	12.88	12.88	0.861	0.301	5.95	—
2	二叶桨式	52.34	2.34	1.89	8640	12.88	191.4	0.570	0.199	1.41	—
3	二叶桨式	52.34	2.34	1.89	8640	12.88	12.88	0.378	0.131	0.64	—
4	二叶桨式	52.34	2.34	1.89	8640	12.88	12.88	0.861	0.301	5.95	3.68
5	二叶桨式	52.34	2.34	1.89	8640	12.88	12.88	0.861	0.301	5.95	5.55

表 7-21 中，N_{Pno}为无挡板时的功率数，$N_{P\infty}$为无挡板、且 Re 非常大时的功率数，N_{Pmax}为全挡板时的功率数，$N_{P_{part}}$为部分挡板时的功率数。Re_c 为叶片倾角等于 90°时的临界雷诺数，R_θ 为叶片倾角为 0～90°时的临界雷诺数。

因此，例 7-1 的计算结果为：

在无挡板情况下，当叶片倾角分别为 90°、45°和 30°时，临界雷诺数分别为 12.88、191 和 1288，N_P 值分别为 0.861、0.570 和 0.378。

在全挡板情况下，当叶片倾角分别为 90°、45°和 30°时，其临界雷诺数值与无挡板时相同，而相应的 N_P 值分别为增大至 5.95、1.41 和 0.64。

当使用四枚宽度为 0.1D 的挡板时，可按式(7-127) 算得挡板系数 K_b 为 0.25，而只用两枚挡板时挡板系数为 0.126。对于这两种部分挡板的情况，当叶片倾角为 90°时，算得四枚挡板时的 N_P 值为 5.55，而挡板为两枚时 N_P 值为 3.68。

【例 7-2】 在槽径 D 为 1.8m 的平底槽中，采用锚式叶轮，桨径 $d=0.9D=1.62$m，锚高 $b=0.5D=0.9$m，锚叶的宽度 $w=0.1D=0.18$m，叶轮离槽底高 $c=0.05D=0.09$m，液体的黏度η为 80Pa·s，密度ρ为 1300kg/m³，搅拌转速为 0.25r/s。求搅拌功率。

解　搅拌操作的条件见表 7-22。

表 7-22　操作条件表（例 7-2）

桨型	d/D	b/D	N_P	n_b	θ/(°)	H/D	W_b/D	d/m	N/(r/s)	ρ/(kg/m³)	η/Pa·s
锚式	0.9	0.5	2	0	90	1	0	1.62	0.25	1300	80

$$Re=\frac{d^2N\rho}{\eta}=\frac{1.62^2(0.25)(1300)}{80}=10.66$$

$$A=14+(0.5)[670(0.9-0.6)^2+185]=10.65$$

$$B=10^{[1.3-(0)-1.14(0.9)]}=1.855$$

$$p=1.1+4(0.5)-2.5(0.9-0.5)^2-7(0.5)^4=2.26$$

$$N_P=\frac{136.6}{10.65}+1.885(0.991)^{2.26}=14.66$$

$$P=14.66(1300)(0.25)^3(1.62)^5=3323\text{W}$$

在进行了上述计算的基础上，可以进一步从永田式来了解搅拌功率随雷诺数变化的规律。

当 Re 很小（如接近 1），即在层流域操作时，式(7-125) 右边第二项可忽略，于是

$$N_P=\frac{A}{Re}$$

即 N_P 与 Re 成反比，在 N_P-Re 图上呈现一条斜率为－1 的直线。在无挡板时，若 Re 非常大（如 $Re>10^7$），即在强湍流域操作时，式(7-125) 中右边第一项可忽略，且第二项括号中分子分母上的 1000 也可不计，于是，

$$N_P=B\left(\frac{1.2}{3.2}\right)^p\left(\frac{H}{D}\right)^{(0.35+0.2)}[\sin(\theta)]^{1.2}=\text{const}$$

这就是说，在搅拌槽几何形状确定的情况下，N_P 为一常数，在 N_P-Re 图上则呈现为一水平线。

在有挡板时，特别在全挡板条件下操作时，只要 Re 在 10^4 左右，N_P-Re 线就成水平线，这时的 N_P 称为最大功率准数，有时记作 N_{Pmax}。

当在过渡流域操作时，式(7-125) 右边的两项都很重要，在 N_P-Re 图上呈现曲线。

图 7-83 是涡轮式搅拌器典型的 N_P-Re 图。图中的 Re_c 称临界雷诺数，它是层流和过渡流的分界点。由图可知，它是全挡板情况下，强湍流时 N_P-Re 直线的延长线与在层流域、斜率为－1 的 N_P-Re 直线的交点。显然，在 Re_c 处的 N_P 也等于 N_{Pmax}。从例 7-1 可知，随叶片倾角的不同，层流与湍流的分界点 Re_c（或 R_θ）会在很大的 Re 范围内移动。

在湍流域、全挡板条件下或在层流域都不存在固体回转部，这时旋转着的搅拌叶片的所有面积上都受到液体的阻力，这就是最大功率数 N_{Pmax}的物理本质。事实上，当搅拌叶轮在低黏液中启动时，即使是无挡板的情况下，叶片的全部面积上也都受到阻力，故启动功率准数也等于 N_{Pmax}。

在有挡板的情况下，使用永田式可解决单层的二叶桨式、直叶涡轮、折叶涡轮、盘式涡轮、锚式、框式等许多常用搅拌叶轮在全雷诺数域的搅拌功率计算问题；在无挡板情况下，还能用于多层的桨式、直叶涡轮、折叶涡轮的搅拌功率计算。

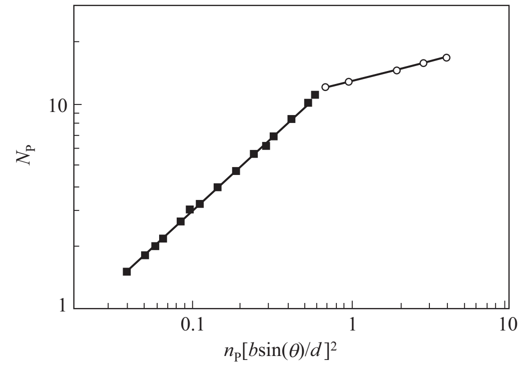


图 7-84　单层 DT 和 PT 的 N_P 值

Ⅱ. 湍流域常用叶轮的搅拌功率

(1) 圆盘涡轮和开启涡轮的功耗和排量

对于单层叶轮的功率和排量的研究大多在平底槽中用装有四块宽为 $0.1D$ 的挡板、$H/D=1.0$ 的条件下进行。

长濑洋一收集了 11 位研究者有关单层直叶圆盘涡轮（DT）和折叶涡轮（PT）的功率准数 N_P 值，得图 7-84。对于直叶圆盘涡轮和直叶开启式涡轮来说，图中横坐标中的 $\sin(\theta)$项等于 1。直叶开启式涡轮可看作是 θ 为 90°的折叶涡轮。二叶平桨，则相当于叶片数 $n_P=2$、$\theta=90°$的折叶涡轮。

搅拌槽式聚合反应器中常用多层叶轮，而文献中多层叶轮的 N_P 和 N_{qd}的信息相对较少。翁志学等对多层二叶平桨和多层直叶圆盘涡轮在全挡板条件下的流型和搅拌功率进行了研究发现：对于这两种径流叶轮，其流型可用四个循环流线圈来描述（图 7-85 左）；搅拌功率消耗也可相应地分成四部分，双层叶轮的搅拌功率 P 则等于四部分功耗的总和，即

$$P=\sum_i P_i \tag{7-131}$$

或

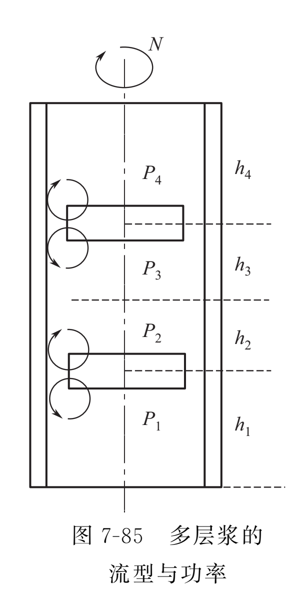


图 7-85 多层桨的流型与功率

$$N_P = \sum_i N_{Pi} \tag{7-132}$$

式中，对于二层叶轮，则 $i=4$；对于三层叶轮，则 $i=6$。而每一部分的 N_{Pi} 则等于 N_{P1} 的一半与修正系数 α_i 的积，即

$$N_{Pi} = 0.5\alpha_i N_{P1}$$

这里，N_{P1} 为在全挡板条件下、与多层叶轮有同样 d/D 和 b/D 的单个叶轮在 $H/D=1$ 的情况下的功率准数；α_i 则是作用高度 h_i 的函数。作用高度亦相应地分成四部分，其 h_i 按如下规定取值：最上层叶轮的上部作用高度取该叶轮中心到液面的距离；对于最底层的叶轮的下部的作用高度取该叶轮中心到槽底的距离，其余的作用高度取相应的层间距的 1/2，见图 7-85（右）。α_i 的计算方法两种叶轮略有不同。

对于二叶平桨

当 $0.3<h_i/D\leqslant 0.7$，　　$\alpha_i=1$；　　(7-133)

当 $0.05<h_i/D<0.3$，

$$\alpha_i = 30.8(h_i/D)^2 - 10.8(h_i/D) + 1.47 \tag{7-134}$$

对于圆盘涡轮

当 $0.3<h_i/D\leqslant 0.6$，　　$\alpha_i=1$；　　(7-135)

当 $0.125<h_i/D\leqslant 0.3$，　　$\alpha_i=-14.8(h_i/D)^2+9.4(h_i/D)+0.48$　　(7-136)

当两个圆盘涡轮靠得很近，L/D 小于 0.25 时，由于圆盘的阻隔作用，在两叶轮之间不能形成射流，其间的流体只能被叶轮挟持着一起以同样的角速度旋转，此时两叶轮之间的两个作用高度下的 N_{Pi} 的和等于 $0.42N_{P1}$。因此，若一全挡板槽中装置两个圆盘涡轮，$H/D=1.4$，下层叶轮离槽底 $0.6D$，且层间距 L/D 等于 0.2，则该双层桨的 N_P 值等于 $1.42N_{P1}$。

研究还表明：对于多层桨来说，随挡板系数的减小，层间距对搅拌功率的影响逐渐减少；在无挡板时，层间距对搅拌功率无影响。

【例 7-3】 有一全挡板的平底的搅拌槽，长径比为 2.4，其液高与槽径之比为 $H/D=1.9$，安装了三层 $d/D=0.333$，$b/D=0.08$ 的 6 直叶圆盘涡轮，最下一层离槽底 $0.5D$，上面两层均以 $L/D=0.4$ 安装。计算其 N_P 值；若槽径为 3m，转速为 1.5r/s，则搅拌水时功率 P 为多少？

解 ① 用永田式求全挡板下 $d/D=0.333$，$b/D=0.08$，$H/D=1.0$ 时的 N_P 值。

由于圆盘涡轮有 6 枚叶片，相当于叶宽等于 0.24 的二叶平桨。用 $d/D=0.333$，$b/D=0.24$，$H/D=1.0$ 代入永田式，算得

$$A=69.9,\ B=4.47,\ p=1.97,\ Re_c=11.58,\ N_{P\max}=10.41$$

即单个圆盘涡轮的 N_P 为 10.41。

② 作用高度 h_i 分成六部分，自下而上如表 7-23 所示。

表 7-23 三层圆盘涡轮的 h_i 和 α_i 值

i	1	2	3	4	5	6
h_i	$0.5D$	$0.2D$	$0.2D$	$0.2D$	$0.2D$	$0.6D$
α_i	1.0	0.808	0.808	0.808	0.808	1.0

当 i 为 1 和 6 时，由式(7-135)，$\alpha_i=1.0$；当 i 为 2～5 时，将 h_i/D 等于 0.2 代入式(7-

136）求得 $\alpha_i=0.808$。于是，

$$N_P=0.5N_{Pl}[1+1+4(0.808)]=2.616N_{Pl}=2.616(10.41)=27.2$$

③ $$P=N_P\rho N^3d^5=27.2(1000)(1.5)^3(1.0)^5=91800(\mathrm{W})\approx 92\mathrm{kW}$$

长濑对于 DT 得到 N_{qd} 和 N_{qc} 的关联式为

$$N_{qd}=2.45n_P^{0.6}(b/d)^{1.22}(d/D)^{0.21} \tag{7-137}$$

$$N_{qc}=1.7n_P^{0.33}(b/D)^{0.81}(D/d)^{1.07} \tag{7-138}$$

对于直叶开启式涡轮，长濑得关联式

$$N_{qd}=1.7n_P^{0.42}(b/d)^{0.85}(D/d)^{0.15} \tag{7-139}$$

$$N_{qc}=1.1n_P^{0.35}(b/d)^{0.5}(D/d)^{1.1} \tag{7-140}$$

（2）布鲁马金式叶轮的功耗和排量

在全挡板条件下，得布鲁马金式叶轮（图 7-86）的搅拌功率计算式为

$$N_P=72\left(\frac{d}{D}\right)^A\left(\frac{b}{D}\right)^{1.1}\left[\frac{w}{D}-K\left(\frac{w}{D}\right)^2\right]\cos(\theta)^{1.05}n_P^{0.812}n_S^{0.94} \tag{7-141}$$

$$A=-2.3+16.2(w/D)-76.4(w/D)^2$$

$$K=7.5+15[\sin(\theta)-1](d/D)$$

当 $w/D\geqslant 0.5/K$ 时，取 $w/D=0.5/K$（w/D 在此值时 N_P 最大）式中，d、D、b 分别为桨径、槽径和叶片高度，w 为布鲁马金式叶片的径向宽度；θ 为布鲁马金式叶片的端角；n_P 为一层叶轮上的叶片数；n_S 为叶轮层数。

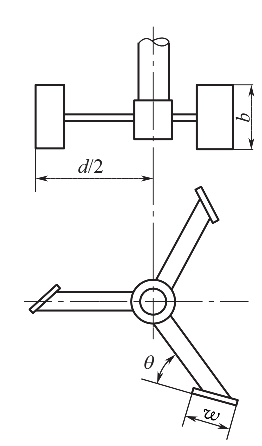


图 7-86　布鲁马金式叶轮

单层布鲁马金式叶轮在全挡板下的 N_P/N_{qd} 关联式为

$$N_P/N_{qd}=2.2\left(\frac{d}{D}\right)^{-0.8}\left(\frac{b}{D}\right)^{0.2}[\cos(\theta)]^{1.25}n_P^{0.25} \tag{7-142}$$

上两式中，布鲁马金叶轮的尺寸范围为：$d/D=0.28\sim0.54$，$b/D=0.09\sim0.14$，$w/D=0.04\sim0.10$，$\theta=30°$、$40°$、$50°$，$n_P=3$、4，$n_S=1$、2、3。

对于单层三叶和四叶布鲁马金叶轮，$n_b=4$，$W_b=0.1D$ 时，N_{qd} 和 N_{qc} 如表 7-24 所示。

表 7-24　单层布鲁马金式叶轮的 N_{qd} 和 N_{qc}

d/D	b/D	w/D	n_P	θ	N_{qd}	N_{qc}
0.5	0.1	0.0694	3	45°	0.31	0.54
0.5	0.1	0.0694	4	45°	0.5	0.74

同样的叶轮和挡板，双层叶轮在不同层间距 L/D 下的 N_{qd}、N_{qc}、如表 7-25 所示。

表 7-25　双层布鲁马金叶轮的 N_{qd}、N_{qc}（下层叶轮离底 $D/3$）

L/D	n_P	上层 N_{qd}	下层 N_{qc}	双层 N_{qd}	双层 N_{qc}	L/D	n_P	上层 N_{qd}	下层 N_{qc}	双层 N_{qd}	双层 N_{qc}
$D/10$	3			0.90	1.36	$D/10$	4			1.02	1.52
$D/4$	3	0.39	0.40	0.79	1.25	$D/4$	4	0.46	0.46	0.92	1.42
$D/2$	3	0.53	0.42	0.95	1.63	$D/2$	4	0.60	0.48	1.08	1.49
$3D/4$	3	0.51	0.47	0.98	1.52	$3D/4$	4	0.57	0.48	1.05	1.64

(3) 三叶后掠式叶轮的功耗和排量

三叶后掠式叶轮的叶片有一倾角 θ，有时将倾角制成 75°～80°，但很多情况倾角为 90°。显然，倾角不同，相应的特性参数略有不同。以下是倾角为 90°的关联式。

对于平底槽，用四枚平挡板，单层叶轮靠近槽底安装，$d/D=0.38\sim0.62$，$b/D=0.0487\sim0.0682$，$C/D=0.128$，$K_b=0.08\sim0.34$，$\alpha=30\sim50°$，得 N_P 关联式

$$N_P=10.54(d/D)^{-1.448}(b/D)^{1.085}(K_b)^{0.152}[\text{tg}(\alpha)]^{-0.238} \tag{7-143}$$

通常后掠角 α 为 50°，则上式简化为

$$N_P=10.1(d/D)^{-1.448}(b/D)^{1.085}(K_b)^{0.152} \tag{7-144}$$

式中，K_b 为挡板系数。

对于 $H/D=1$、$\alpha=50°$，且叶轮贴近槽底安装时，使用两块指形挡板时，可用 $K_b=0.1$ 代入式(7-144)，计算 N_P，即

$$N_P=7.12(d/D)^{-1.448}(b/D)^{1.085} \tag{7-145}$$

后掠角为 50°的三叶后掠叶轮的 N_{qd}关联式如下。

a. 四块平挡板，$W_b/D=0.082(K_b=0.199\approx0.2)$，$H/D=1.0$

$$N_{qd}=1.309(d/D)^{-0.71}(b/D)^{0.517} \tag{7-146}$$

b. 两块指形挡板，$H/D=1.0$

$$N_{qd}=1.147(d/D)^{-1.51}(b/D)^{0.778} \tag{7-147}$$

对于 $K_b\approx0.2$ 的四块平挡板，可由式 7-144 得其 N_P 计算式

$$N_P=7.90(d/D)^{-1.448}(b/D)^{1.085} \tag{7-148}$$

将式(7-146) 除以式(7-148)，得

$$N_P/N_{qd}=6.04(d/D)^{-0.738}(b/D)^{0.568} \tag{7-149}$$

对于用两支指形挡板的场合，将式(7-145) 除以式(7-147) 得

$$N_P/N_{qd}=6.21(d/D)^{0.062}(b/D)^{0.307} \tag{7-150}$$

Ⅲ. 层流域和过渡流域常用叶轮的功率计算式

混合中、高黏液体，常用的叶轮有锚式、框式、MIG 式、螺带式、螺杆式、螺带-螺杆式等。

(1) 层流域

在层流域，例如当 $Re<30$ 时，这些叶轮的 N_P 与 Re 成反比，即

$$N_P\cdot Re=K_p$$

式中，K_p 为比例常数。于是搅拌功率 P 则可按下式计算。

$$P=N_P\rho N^3d^5=\left(\frac{K_p}{Re}\right)\rho N^3d^5=\frac{K_p\eta}{d^2N\rho}\rho N^3d^5=K_pN^2d^3\eta \tag{7-151}$$

式中，K_p 称功率常数，它随搅拌器的形状和尺寸而异。

由式(7-151) 可见，在层流域，搅拌功率与流体的密度无关，而与液体的黏度成正比。然而，有很多高黏液体属非牛顿流体，而非牛顿流体的黏度随剪切率而变，这就给搅拌功率的计算带来麻烦。对聚合反应来说，最多的非牛顿流体为假塑性流体和黏弹性流体。对于假塑性流体，通常使用表观黏度η_a 代入式(7-151) 中的黏度项来计算其搅拌功率。

对于搅拌操作，用幂律模型作为假塑性流体的流变模型是最方便的，即

$$\begin{aligned}\tau&=K_{psu}\dot{\gamma}^n\\ \eta_a&=\tau/\dot{\gamma}=K_{psu}\dot{\gamma}^{n-1}\end{aligned} \tag{7-152}$$

式中　K_{psu}——稠度系数，$N \cdot s^n/m^2$；

n——流变参数；

τ——剪应力，N/m^2；

$\dot{\gamma}$——剪切率，s^{-1}。

符合幂律模型的流体称幂律流体。对于假塑性流体，$n<1$；牛顿流体的 n 等于 1，此时 K_{psu}等于 η。于是假塑性流体和牛顿流体在层流域的搅拌功率可用同一关联式表示，即

$$P=K_p N^2 d^3 \eta_a \tag{7-153}$$

在计算 η_a 时，K_{psu}和 n 可用少量物料在流变计中测得，关键是如何确定 $\dot{\gamma}$。计算 $\dot{\gamma}$ 的方法有多种，最常用的是 Metzner（梅茨纳）法，该法认为全槽平均剪切率 $\dot{\gamma}_{av}$与转速 N 成正比，即

$$\dot{\gamma}_{av}=k_s N \tag{7-154}$$

式中，比例系数 k_s 称作 Metzner 常数，它随搅拌器的形状尺寸而变，需由实验确定。于是对于幂律流体，表观黏度η_a 和表观雷诺数 Re^* 的算式如下。

$$\eta_a=K_{psu}(k_s N)^{n-1} \tag{7-155}$$

$$Re^*=d^2 N^{2-n} \rho k_s^{1-n}/K_{psu} \tag{7-156}$$

将式(7-155) 代入式(7-151)，则得幂律流体的搅拌功率计算式

$$P=K_p N^{n+1} d^3 K_{psu} k_s^{n-1} \tag{7-157}$$

由于 N、d、K_{psu}和 n 是易测得的量，故计算搅拌功率时关键是要求得 K_p 和 k_s 的数据。

(2) 过渡流域

在过渡流域，N_P-Re 关系是一段曲线。当使用 d/D 为 0.3～0.6 的低黏流体用搅拌器时，对于假塑性流体得到的 N_P-Re^* 曲线与牛顿流体的 N_P-Re 曲线并不重合，前者低于后者。然而用适合于高黏流体用的搅拌器（如表 7-26 中的搅拌器）时，这两条曲线也能重合，即对于这些搅拌器在过渡流域也能用表观黏度法。可用一支二次曲线来近似过渡流域的 N_P-Re^* 曲线，如式(7-158)

$$\ln(N_P)=A_1+A_2\ln(Re^*)+A_3\ln^2(Re^*) \tag{7-158}$$

数种搅拌器的 A_1、A_2 和 A_3 值见表 7-27。

表 7-26　高、中黏液体常用搅拌器的 K_p 和 k_s 值

搅拌器形式	几　何　参　数	K_p	k_s
双螺带-锚	$d/D=0.95$	424	32
四螺带-锚	$d/D=0.95$	478	39
内外单螺带-锚	$d/D=0.95$	307	28.1
螺杆-导流筒	$d_s/D=0.574$ $d_s/D_d=0.893$	269	8.2
螺杆	$d_s/D=0.4$	210	
螺杆-导流筒	$d_s/D=0.4$	330	

续表

搅拌器形式	几　何　参　数	K_p	k_s
双螺带-螺杆	$d/D=0.85$ $P/d=1$ $d_s/D=0.4$ $P_s/d=2$ $w/d=0.1$ $h/d=1$	400	
单螺带-螺杆		250	
锚	$d/D=0.87$ $h/D=0.6$ $w/D=0.1$	245	
锚	$d/D=0.89$		21.5

注：d——桨径，m；d_s——螺杆直径，m；D——槽径，m；D_d——流筒内径，m；h——液高，m；P——螺带的螺距，m；P_s——螺杆的螺距，m；w——锚的直边宽或螺带度，m。

表 7-27　计算过渡流域搅拌功率的参数

搅拌器形式	几何参数	Re^*	A_1	A_2	A_3	k_s
双螺带-锚	$d/D=0.95$	100～3000	8.56	－2.10	0.123	32
四螺带-锚	$d/D=0.95$	100～4000	7.43	－1.63	0.0774	39
内外单螺带-锚	$d/D=0.95$	70～3000	7.80	－1.93	0.108	28.1
MIG-锚	$d/D=0.95$	60～3000	5.96	－1.48	0.0834	11.6
螺杆-导流筒	$d_s/D=0.55$	20～1600	5.46	－1.23	0.0704	8.2
四层 MIG-D 挡板	$d/D=0.617$	20～3400	4.78	－1.28	0.0765	8.8
三层三叶后掠-D 挡板	$d/D=0.663$	20～3100	3.91	－0.787	0.0456	7.6

（3）黏弹性流体的搅拌功率

早先有关黏弹性流体搅拌功率的研究，由于不能区分黏弹性流体的剪切稀化性和弹性对功耗的影响，其所得研究结论往往是互相矛盾的。仅在发明了 Boger 流体（一种黏性基本不随剪切率而变的黏弹性流体）以后，流体的弹性对搅拌功率的影响才明确起来。

Prudhomme 等曾用 Boger 流体进行研究，发现它所用的弹性最强的流体（0.03%聚丙烯酰胺）的扭矩是同黏度的牛顿流体的 4 倍，并把实验结果归纳为

$$\Gamma=(1+r^{1/4})(12.7Re+2.41\times10^{-3}Re^3)$$
$$\Gamma=T\rho/\eta^2R \tag{7-159}$$
$$r=F_1/2\rho R^2\omega^2$$

式中　F_1——第一法向应力差，N/m^2；

r——弹惯比；

R——搅拌器半径，m；

T——扭矩，Nm；

Γ——无量纲扭矩；

ρ——密度，kg/m^3；

η——黏度，Pa·s；

ω——角速度，1/s。

式(7-159) 表明，流体的弹性越大，则扭矩越大。

王凯，朱秀林等用一种锚式搅拌器和两种螺带式搅拌器研究了牛顿流体、假塑性流体、

Boger 流体和黏弹性流体的流变行为对搅拌功率的影响。结果发现，在层流域，Boger 流体的搅拌功率约为相同黏度的牛顿流体的搅拌功率的 2 倍。并得到了在 $Re^*<100$ 时计算黏弹性流体搅拌功率的如下关联式。

$$N_P Re^* f_s^{(1-n)} = K_p \left[1 + \left(\frac{F_{lav}}{k_s} \right) f_s^{(m-n-3)} Wi \right] \tag{7-160}$$

式中，f_s 和 F_{lav} 为方程式参数；N_P 为功率数；K_p 为牛顿体在层流下的功率常数；k_s 为搅拌假塑性流体时的 Metzner 常数；m 和 n 为流变参数。进一步假定

$$f_s = \exp\left[\frac{C_0 Wi}{n(m-n)}\right] \tag{7-161}$$

式中　C_0——方程式参数；

　　Wi——韦森伯格数（$Wi=\sigma_1 N/\eta_a$）。

对于上述三种搅拌器，计算搅拌功率用的四个参数 K_p、k_s、C_0、F_{lav} 由实验求得，归纳在表 7-28 中。

表 7-28　计算黏弹性流体搅拌功率用参数（$Re^*<100$）

搅拌器	d/D	K_p	k_s	C_0	F_{lav}
锚式	0.95	205	25	0.27	$6725\exp(1.6f_s-5.25n)$
内外单螺带-锚	0.95	307	28.1	0.325	$2.58\times10^{-3}\exp(6.6f_s+18.8n-9.94n^2)$
四螺带-锚	0.95	478	39	0.282	$8.05\times10^{-2}\exp(6.2f_s+13.1n-7.8n^2)$

由式(7-160）可见，当流体无弹性时，$Wi=0$，$f_s=1$，于是 $N_P Re^*=K_p$，这是计算牛顿流体和假塑性流体的搅拌功率关联式。故式(7-160）是适用于牛顿流体、假塑性流体和黏弹性流体（包括 Boger 流体）的统一的搅拌功率关联式。用该式预测搅拌功率，平均误差小于 15％。

关于在过渡流域黏弹性流体的搅拌功率，各研究者的结论比较一致，认为流体的弹性导致搅拌功率降低。Ulbrecht 报道，当 $Re^*=100\sim2000$，且其它条件相同时，在黏弹性流体中转动的搅拌器上所受的扭矩比牛顿流体小得多。例如 $Re^*=1200$ 时，2％聚丙烯酰胺溶液的扭矩仅是牛顿流体场合的 1/4。扭矩下降程度随 Re^* 的增加而减小，当 $Re^*=2000$ 时，黏弹性流体与无弹性流体的 N_P-Re^* 曲线重合。

7.3.4.2　排量、循环量和混合的关系

对搅拌槽式反应器的选型和设计来说，搅拌器的混合速率和混合效率是十分重要的。这里介绍有关液体均相混合的一些基本概念。

（1）混合过程的定性描述

若将两种性质不同、但互相溶解的液体一起搅拌，将发生两种过程，首先是两个液体被破碎成块团（或称溶质团、浓度斑），并彼此掺合起来，这些块团是不规则的，块团的尺寸随搅拌过程的进行而连续地减小。同时这两种流体间的扩散将通过块团的边界进行，边界处的组成先发生变化，逐渐扩展至块团内部，最终达到两种流体的分子级的混合。若不是液体先被打碎成小块团、形成大量接触面的话，扩散过程进行很慢；然而若没有扩散过程，即使长时间连续不断地搅拌也不能获得分子级均一的混合物。由此可见，“破碎”和“扩散”是整个均匀混合进程中两种不同性质的过程。前者是减小块团的尺寸，后者是消除混合物相邻区域之间浓度上的差异。所以这两者需要用不同的物理量来描述。如用 Danckwertz 定义的分离尺寸 L（Scale of Segregation）和分离强度 I（Intensity of Segregation）来描述。

图 7-87 是混合过程的模型，有 M（黑色）和 N（白色）两互溶流体，由于搅拌器的剪切作用，流体 M 被打碎成小块；并由于对流作用，M 小块被均匀分散到流体 N 中。若 M 小块没有在 N 中进行扩散，那么从微观来看，M 和 N 仍没有混合，仍是两种流体分子各自聚集在一起（除块团边缘外）。这相当于图中（A）到（C）的阶段，这称为宏观混合阶段。这阶段之后，M 的分子开始逐渐向 N 扩散，M 小块的边缘模糊起来，随扩散过程的进行，直到两种流体达到分子级混合，如图（f）所示，由图（c）至（f）的阶段称微观混合阶段。

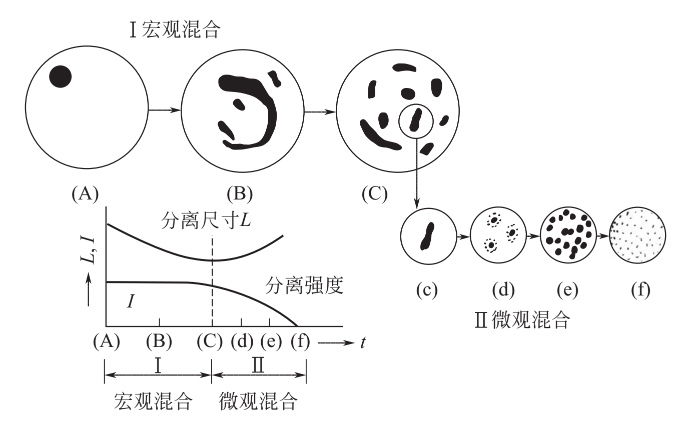


图 7-87　两互溶液体的混合过程

由图 7-87 可见，分离尺寸 L 随宏观混合进行而不断减小，又随微观混合的进行逐渐增大起来。L 是与浓度斑的大小相对应的一个量。由图 7-87(c) 到（f），由于扩散使浓度斑不断增大，当达到分子级混合时，整个混合物成为一个浓度斑。分离强度 I 是反映某时刻的浓度斑浓度与最终能达到分子级混合时的浓度之差的一个量。在宏观混合阶段，分离强度保持不变；在微观混合阶段它逐渐减小，当达到分子级混合时，I 为零。

对于水那样的低黏流体的湍流混合，分子扩散速度很快，因此混合速率由宏观混合所控制；对于高黏流体的层流混合，宏观混合速率与微观混合在同一数量级，见表 7-29。表中 P_V 为单位体积搅拌功率。

表 7-29　宏观混合和微观混合所需的时间

搅拌条件	混合所需时间
湍流搅拌，使用涡轮式叶轮，水溶液， $D=H=2m$，$D=1m$，$N=1r/s$， $P_V=1kW/m^3$	宏观混合所需时间约 25s 微观混合所需时间约 0.1s
层流搅拌，螺带式叶轮，高黏液， $D\approx d=0.3m$，$N=1.6r/s$， $P_V=1kW/m^3$	宏观混合所需时间约 20s 微观混合所需时间约 20s

（2）循环次数和翻转次数

计算排量和循环量的目的是因为在搅拌槽内流体的轴向循环对混合有贡献，而循环量 Q_c 往往又与排量 Q_d 有联系。Q_c 和 Q_d 由下式计算。

$$Q_d=N_{qd}Nd^3 \tag{7-162}$$

$$Q_c=N_{qc}Nd^3 \tag{7-163}$$

以往，没有 LDA 等先进测量手段时，实验测量 N_{qc} 比测 N_{qd} 困难得多。永田和山本发表了许多叶轮的 N_{qd} 数据（参见 7.3.2 节中表 7-15），但没有 N_{qc} 的数据。对于有挡板搅拌槽，

山本建议用下式从 N_{qd} 估算 N_{qc}。

$$N_{qc}=N_{qd}\{1+0.16[(D/d)^2-1]\} \tag{7-164}$$

由上式，当 $d/D=0.5$ 时，$N_{qc}=1.48N_{qd}$。

混合工作者较一致的看法是：对于湍流混合，宏观的轴向对流循环是促进混合的主要动力。并借助循环次数 N_{TC} 这个量来建立循环量 Q_c 与混合速率的联系。N_{TC} 一般用每分钟使被搅拌液体在槽内轴向循环多少次来表示。

$$N_{TC}=Q_c/V \tag{7-165}$$

式中　V——被搅拌液体的体积，m^3。当 Q_c 用 m^3/min 表示时，则 N_{TC} 的单位为 min^{-1}。

由式(7-164) 可见，在 d/D 一定时，N_{qc} 与 N_{qd} 有一定的比例关系。因此，为方便起见，也可直接用 Q_d 与液体体积 V 的比值，即称为翻转次数 N_T 的量来与混合速率建立联系。

$$N_T=Q_d/V \tag{7-166}$$

在氯乙烯悬浮聚合反应器中，要求整个反应器内的温度差小于 0.2℃，这要求槽内有很高的轴向混合速率。经验表明，若循环次数 N_{TC} 大于 $7min^{-1}$，便能满足如此高的混合要求。若所用叶轮的 d/D 为 0.5，则相当于翻转次数 N_T 为大于 $4.73min^{-1}$（4.73=7/1.48）。

(3) 混合速率和混合效率

常用混合时间 Q_m 来定量地表示混合速率。混合时间 Q_m 的定义是：将两种完全互溶、但其物理或化学性质（如电导率、颜色、温度、折光率等）有差异的流体通过搅拌使之达到规定混合程度所需时间。由于测量混合时间的种种条件以及所要求达到的最终均匀程度是人为确定的，故 Q_m 的数值仅在相同的测试条件下有相对比较的价值。

在对比不同搅拌叶轮的混合速率时常用无量纲混合时间，即混合时间数 T_m。

$$T_m=Q_mN \tag{7-167}$$

T_m 的物理意义为：达到规定混合，叶轮所需转的圈数。T_m 值越低，则表明该叶轮的混合速率越高。

在湍流混合时，各种叶轮的 T_m 为一常数；而在高黏流体的层流搅拌时，对于那些适合于高黏液体混合的叶轮，如螺带式或螺杆式叶轮等则 T_m 亦为一常数；然而对于一些不适合高黏液体混合的叶轮来说，例如用 $d/D=0.5$ 左右的盘式涡轮在层流下混合高黏液体时，由于槽内有混合死角，不能求得确切的混合时间 Q_m，故也不能算得 T_m 值。

有人研究了 T_m 和 N_P、N_{qd} 等的关系，对于用平叶涡轮式、平叶桨式、弯曲叶桨式、布鲁马金式和推进式等叶轮搅拌低黏流体的场合得到如下的关系式

$$\frac{1}{T_m}=0.092\left[\left(\frac{d}{D}\right)^3N_{qd}+0.21\left(\frac{d}{D}\right)\left(\frac{N_P}{N_{qd}}\right)^{1/2}\right]\left\{1-\exp\left[-13\left(\frac{d}{D}\right)^2\right]\right\} \tag{7-168}$$

上式右边含 N_{qd} 的项和含 $(N_P/N_{qd})^{1/2}$ 的项分别表示槽内流体的对流循环和叶轮近傍的湍流扩散对混合速率的贡献，而 $\{1-\exp[-13(d/D)]^2\}$ 项表示对流循环的有效作用的范围。式(7-168) 仅适用于有挡板的场合；无挡板时，由于固体回转部是一个不良混合区，混合时间数 T_m 比上式算出的大。

还有，在全挡板时，上式中所需的 N_P/N_{qd} 可按下式推算。

$$N_P/N_{qd}=1.83(n_P)^{0.5}[(d/D)+0.6]^3[0.55+5(b/D)]^{0.4} \tag{7-169}$$

常用单位体积混合能 W_V 来表示混合效率。W_V 是单位体积搅拌功率和混合时间 θ_m 的乘积。

$$W_V=P_V\theta_m \tag{7-170}$$

需指出的是，θ_m 不是一个严密定义的量，如前所述，它随测量者的实验条件而变。故用 W_V 来比较不同叶轮的混合效率时，往往用一个基准的叶轮的 W_V 值作为参比值。如对于高黏液体的混合，永田等常用双螺带叶轮的 W_V 作为基准。

比较叶轮的混合效率还常用比黏度单位体积混合能 C_e。

$$C_e = P_V\theta_m(\theta_m/\eta) = W_V(\theta_m/\eta) \tag{7-171}$$

由上式可见，不同叶轮的 C_e 之比等于在混合时间和被混液体的黏度相同时叶轮的单位体积混合能之比。若用国际单位表示，C_e 的数值太大，常在 10^5 左右，使用不便。不妨设想有一个基准的叶轮，其 C_e 等于 10^5，在对叶轮的混合效率进行比较时，则用 C_e 与 10^5 之比，用符号 C_e^* 表示。C_e^* 称比混合能。显然，C_e^* 越小，混合效率越高。

$$C_e^* = C_e/10^5 \tag{7-172}$$

如前述，要使高黏流体混合，首先必须使高黏流体通过剪切使之细分化，即减小其分离尺寸，因此剪切与流体的混合有密切的关系。可以证明，搅拌槽内流体所受的剪切率 $\dot{\gamma}$ 与单位体积搅拌功率 P_V 有 $\dot{\gamma}\propto\sqrt{P_V/\eta}$ 的关系。由此可引出一个表示槽内流体所受剪切量的无量纲数 C_s。

$$C_s = (1/N)\sqrt{P_V/\eta} \tag{7-173}$$

C_s 的物理意义是搅拌器转一圈流体所受的剪切量。

表 7-30 是常用于高、中黏聚合物系的搅拌叶轮的比混合能对比表。

表 7-30　混合高黏液体用叶轮的混合时间数和比混合能

搅拌器形式	d/D	牛顿流体			假塑性流体（n=0.53～0.63）		
		T_m	C_s	C_e^*	T_m	C_s	C_e^*
双螺带-锚式	0.95	34	19.4	4.36	37	19.4	5.16
内外单螺带-锚式	0.95				41	16	4.30
四螺带-锚式	0.95				30	20.1	3.70
MIG-锚式	0.95				56	14	6.15
螺杆-导流筒式	0.574				40	7.9	0.80
框式	0.790				142	7.1	10.5

由表 7-30 可见，螺杆-导流筒式搅拌器在进行层流混合时效率最高，然而这种混合设备结构较复杂，造价高，除非对混合有特别高的要求时才予以使用。而螺带式叶轮虽然其混合速率和混合效率不及前两者，但比框式（锚式与框式类似）叶轮要强得多，故是用于高黏流体的首选叶轮。其中尤以内外单螺带叶轮以其造价比四螺带低，而混合效率比双螺带高而得以广泛应用。

图 7-88 中列出了五种常用于高、中黏聚合物系叶轮的比混合能随 Re^* 的变化。该图直观地说明：a. 螺杆-导流筒式叶轮在过渡流域的混合效率也是高的；b. 螺带式叶轮在 Re^* 低于 100 时是高效的，不宜在 Re^* 大于 100 时使用，这是因为在 Re^* 大于 100 后会出现固体回转部，螺带式叶轮通常 d/D 较大，故固体回转部在槽内占的比例也大，而固体回转部是不良混合区；c. MIG 式叶轮在 Re^* 大于 100 后效率高于螺带式，很适宜于在 Re^*=100～500 范围内使用；d. 在 Re^*=500～1000 范围内，多层三叶后掠式叶轮加少量挡板的方案是高效的。

当 Re^* 大于 1000，则已进入湍流域，这时若 $H/D \leqslant 1.0$，则当然应该用单层的、$d/D=0.3 \sim 0.6$ 的桨式、涡轮式、三叶后掠式、布鲁马金式等湍流域常用叶轮。

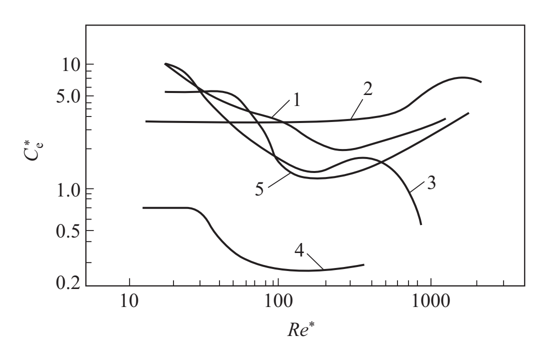


图 7-88　五种叶轮在过渡流域的比混合能 C_e^*

1—框式；2—四螺带-锚式；3—三叶后掠式-D 挡板；4—螺杆-导流筒式；5—MIG 式

Ulbrecht 和 Carreau 等都认为黏弹性流体要比牛顿流体和假塑性流体难混合得多。Ulbrecht 还发现 Re^* 小于或等于 10^3 的情况下，T_m 与 $[1+0.45Wi]^{0.8}$ 成比例。即表示液体弹性的 Wi 数越大，则混合速率越低。另外，还发现混合两种互溶的黏弹性流体十分困难。例如要把 2%、1%、0.75%和 0.5%的聚丙烯酰胺水溶液以体积比 5∶1 或 1∶5 混合时，则 T_m 值往往可高达 1000。而当体积比不大于 2∶1 时，若 Re^* 小于 10，则

$$T_m^* = N \cdot \theta_m [1+0.45Wi]^{-0.8} = 200 \tag{7-174}$$

随 Re^* 的增大，T_m 缓慢减小，当 Re^* 等于 1000 时，则 T_m^* 等于 80。

有时被搅拌物料也可能是宾汉（Bingham）流体或触变性流体，关于这两种非牛顿流体的搅拌功率的计算，可参见文献。

在用多种叶轮对高黏牛顿流体和非牛顿流体的混合进行了研究后发现，一个高效的高黏液体混合器，至少具备两个条件：a. 叶轮能提供强有力的剪切。这是减小浓度斑尺寸即分离尺寸的必要条件，如前所述，只有浓度斑足够小，才能产生大面积的界面，促进分子扩散，从而快速达到分子级的混合。例如螺带式叶轮和锚式叶轮，通常其 d/D 都在 0.9～0.97 左右，即都是所谓近壁型叶轮，在叶轮端部与槽壁之间会产生强烈的剪切，在此消耗了搅拌功率的 90%左右。b. 由于高剪切区总是只占有槽体积的一小部分，因此只有叶轮能使流体在槽内进行快速的循环，使高剪切区和低剪切区的液体快速交换，才能使全槽快速地达到均匀混合。永田曾认为，对于近壁型搅拌器，其剪切总是足够的，决定搅拌器混合能力的是叶轮的循环能力，并且还认为要达到全槽均匀混合，流体至少要在槽内循环三次。因此，哪一种叶轮能以最短时间完成三次循环，那一种叶轮便是混合速率最快的叶轮。这一结论，长时间内被混合工作者所证实。然而近年来一些具有复杂传动机构的高效搅拌机，如在回转的同时进行上、下移动的复动搅拌机和使叶轮往复摆动的往复式搅拌机等，证明速度脉动对于促进混合有很大作用。速度脉动原来是湍流操作特有的现象，然而，复动式搅拌机和往复式搅拌机以其上、下往复运动或正、反转运动，在高黏流体中产生了强的速度脉动，从而获得了高的混合效率。因此可以将剪切、循环和速度脉动归结为高效快速混合的三要素。这三要素是开发新型高效高粘液体混合设备的依据。

7.3.5　搅拌槽的传热

7.3.5.1　概述

搅拌槽可配置的传热元件有三种：夹套、内构件（如内冷管和导流筒）和搅拌器本身。夹套有环形夹套、带扰流喷嘴的环形夹套、螺旋导流板夹套、半管螺旋夹套、内部夹套和双壳夹套等。几何相似的搅拌槽随容积增大，单位体积所对应的传热面与槽径成比例减小。故对于大型搅拌釜，还须在釜内装置内构件，其中盘管和直管是最常用的，D 挡板、发夹形管和板式管组也属直管型传热内构件。这些传热元件已在 7.3.1 节中简要介绍过。导流筒也往往用作传热

元件，有些大型反应釜还在搅拌器内通入热载体，使搅拌叶轮的表面也参与传热。

这些传热元件的传热机理是相同的，固体的传热面把被搅液和热载体分隔开，传热面通常由三层组成，中间是金属的槽壁（槽壁有时由不锈钢和碳钢的复合钢板制成；对于搪玻璃釜，槽壁应由碳钢和搪玻璃层二者组成），两侧通常分别有来自被搅液的黏釜物和来自热载体的污垢。热量从被搅液侧传递到热载体侧必须通过被搅液对传热面的对流传热、多层固体的热传导、传热面对热载体的对流传热三个环节。这个传热过程可用下式描述。

$$Q=KF\Delta T \tag{7-175}$$

式中　F——传热面积，m^2；

K——总传热系数；$W/(m^2 \cdot K)$；

Q——热流率，W；

ΔT——被搅液和热载体之温差，K。

$$\frac{1}{K}=\frac{1}{h_1}+\sum_{i=1}^{n}\frac{\delta_i}{k_i}+\frac{1}{h_2} \tag{7-176}$$

式中　$1/K$——传热总阻力，它是多个串联的热阻之和。

h_1——被搅液对传热面的表面传热系数，$W/(m^2 \cdot K)$；

h_2——热载体对传热面的表面传热系数，$W/(m^2 \cdot K)$；

δ_i——第 i 层固体的厚度，m；

k_i——第 i 层固体的热导率，$W/(m \cdot K)$。

上式仅适合于传热面为槽壁的场合，因壁厚度相对于槽径很小，槽壁两侧的传热面积相差不大。当圆管作为传热元件时，管壁两侧的传热面积的差别就很显著，这时就要考虑 K 是以那一个壁面为基准的。

当槽和夹套（或管）在恒温状态下连续操作，可直接应用式(7-175)。当槽在恒温下连续操作，但夹套进出口温度不同时，则需用被搅液温度和夹套进出口温度的对数平均值 ΔT_m 替代式(7-175) 中的 ΔT。在间歇操作时，若夹套中热载体温度恒定，被搅液在 θ 时间内由初温 t_1 变到终温 t_2，则这加热或冷却过程可分别用下面两式表示。

$$\ln\left(\frac{T-t_1}{T-t_2}\right)=\left(\frac{KF}{mc_p}\right)\theta \tag{7-177}$$

$$\ln\left(\frac{t_1-T}{t_2-T}\right)=\left(\frac{KF}{mc_p}\right)\theta \tag{7-178}$$

式中　c_p——被搅液比热容，$J/(kg \cdot K)$；

m——被搅液质量，kg；

T——夹套（或管）中热载体的恒定温度，K。

若夹套内温度不恒定，然而热载体在夹套进出口的温差小于 $0.1\Delta T_m$ 时，上两式仍能应用，这时以夹套内的平均温差作为 T。当热载体在夹套进出口温差较大时，则需改用下面两式

$$\ln\left(\frac{T_1-t_1}{T_1-t_2}\right)=\left(\frac{Wc}{mc_p}\right)\left(\frac{U-1}{U}\right)\theta \tag{7-179}$$

$$\ln\left(\frac{t_1-T_1}{t_2-T_1}\right)=\left(\frac{Wc}{mc_p}\right)\left(\frac{U-1}{U}\right)\theta \tag{7-180}$$

$$U=\exp\left(\frac{KF}{Wc}\right)$$

式中　c——热载体比热容，$J/(kg \cdot K)$；

W——热载体质量，kg；

T_1——夹套进口温度，K。

使用式(7-177)～式(7-180)时都是假定 K 是基本上不变的。若在传递过程中 K 有明显的变化，则需把被搅液的整个温度范围分割成许多小区间，并假定在每个小区间中 K 是恒定的，然后对各个小区间逐一计算。

7.3.5.2 热载体侧的表面传热系数

(1) 管中流体对管壁的表面传热系数

当 $Re>10000$ 时，直管中的流体对管壁的表面传热系数用下式计算。

$$Nu=0.027Re^{0.8}Pr^{0.33}V_{is}^{0.14}$$

$$Nu=\frac{hD_e}{k};Re=\frac{D_e u\rho}{\eta} \tag{7-181}$$

$$Pr=\frac{c_p\eta}{k};V_{is}=\frac{\eta}{\eta_w}$$

式中 Nu——努赛尔数；

Re——雷诺数；

Pr——普朗特数；

c_p——定压比热容，J/(kg·K)；

D_e——当量直径，m；

u——流速，m/s；

h——表面传热系数，W/(m^2·K)；

k——流体的热导率，W/(m·K)；

η——流体在本体温度下的黏度，Pa·s；

η_w——流体在壁温下的黏度，Pa·s。

流体在管中流动时由于流体与管壁的摩擦比直管中大，所以螺管中表面传热系数等于由式(7-181)算得的结果乘上一个校正因子，即

$$Nu=0.027Re^{0.8}Pr^{0.33}V_{is}^{0.14}\left[1+3.5\left(\frac{D_e}{D_c}\right)\right] \tag{7-182}$$

式中 D_c——螺旋管轮的平均轮径，m。

当 $Re<2100$ 时，即流体在层流域时，螺旋管内流体对管壁的表面传热系数可按下式计算。

$$Nu=1.86\left[RePr\left(\frac{D_e}{L}\right)\right]^{0.33}V_{is}^{0.14} \tag{7-183}$$

式中 L——螺旋管的度，m。

当 $2100<Re<10000$，即在过渡流域时，可用式(7-181)算出 Nu，再乘上一个系数 ϕ，ϕ 的值可按表 7-31 决定。

表 7-31 校正系数表

Re	2300	3000	4000	5000	6000	7000	8000
ϕ	0.45	0.66	0.82	0.88	0.93	0.96	0.99

式(7-181)～式(7-183)及表 7-31 适用于圆管作为传热内构件时热载体侧表面传热系数的

计算，此时 D_e 即为圆管内径。非圆管的场合，D_e 按下式计算。

$$D_e=4F_h/L_h \tag{7-184}$$

式中 F_h——热流截面积，m^2；

L_h——被热流润湿的边界，m。

(2) 夹套中热载体对槽壁的表面传热系数

在 7.3.1 节中介绍过多种夹套形式。用于蒸汽传热外，在夹套中通入液体的场合，无导流板环形夹套已很少用；螺旋导流板夹套、半管螺旋夹套已广泛应用，扰流喷嘴大量用于搪玻璃釜，内部夹套制造较困难，国内还未采用。

带螺旋导流板的环形夹套（螺旋导流板夹套）、半管螺旋夹套和无导流板环形夹套（环形夹套）的传热计算基本相同，按雷诺数的不同分别用式(7-181)～式(7-183)和表 7-31 计算，与计算管中流体传热不同的是其当量直径 D_e、计算夹套内流速 u 时的流通面积 A_X 和传热面积 F 的取值另有规定，见表 7-32。

表 7-32 三种夹套的表面传热系数算法

参数		螺旋导流板夹套	半管螺旋夹套	环形夹套
传热系数算式	$Re>10^4$	式(7-182)		式(7-181)
	$Re<2100$	式(7-183)		
	$Re=2100\sim10000$	式(7-182)和表 7-31		式(7-181)和表 7-31
D_e		$4W$	中心角 180°时，$D_e=(\pi/2)D_{ci}$；中心角 120°时，$D_e=0.708D_{ci}$	$(D_{jo}^2-D_{ji}^2)/D_{ji}$
A_X		PW	中心角 180°时，$A_X=(\pi/8)D_{ci}^2$；中心角 120°时，$A_X=0.154D_{ci}^2$	$\pi(D_{jo}^2-D_{ji}^2)/4$
F		与夹套中热载体接触的槽壁面积	F＝半管下面积＋0.6×半管间面积	与夹套中热载体接触的槽壁面积
其它		u 取夹套与外无泄漏时流速的 60%		进行蒸汽冷凝时，取 $h=5670W/(m^2\cdot K)$

注：P—螺距，m；D_{ci}—管内径，m；D_{ji}—夹套内径，m；D_{jo}—夹套外径，m；W—夹套环隙宽度，m。

对于环形夹套，当 Re 数很低时（层流域），自然对流在一定程度上对传热有帮助，下式是夹套中通水时的近似计算式。

$$\frac{hD_e}{k}=1.02Re^{0.45}Pr^{0.33}\left(\frac{D_e}{L}\right)^{0.4}\left(\frac{D_{jo}}{D_{ji}}\right)^{0.8}V_{is}^{0.14}Gr^{0.05}$$

$$Gr=\frac{D_e^3\rho^2 g\beta\Delta t_G}{\eta^2}$$

$$D_e=D_{jo}-D_{ji} \tag{7-185}$$

式中 D_{ji}——夹套内径，m；

D_{jo}——夹套外径，m；

Gr——格拉晓夫数；

β——体积膨胀系数，K^{-1}；

Δt_G——热载体的本体温度 T 与壁温 T_W 之差的绝对值，K。

环形夹套中流通的是液体时可在液体的进口装上扰流喷嘴来强化夹套中流体对槽壁的传热。为达到湍流状态，每平方米夹套传热面需水马力值为 0.055～0.11（Hp/m^2），流速约 0.8～1.2m/s，表面传热系数约2500～3000W/(m^2·K)。设计时需根据搅拌槽的大小，确定喷嘴的型号和个数以及水流量。

对于 7.3.1 节中提到的 20 世纪 90 年代日本开发的两种新型高效夹套，即内部夹套和双壳夹套，从结构上看两者都是封闭的方形螺旋管。这两种夹套强化传热的措施无非是两条：一是由于螺旋管是封闭的，故与传统的螺旋导流板夹套相比，它不存在泄漏的问题，故其有效流速比螺旋导流板高出 40%；二是这两种套都使被搅拌液体与夹套中冷却介质之间的传热壁的厚度大大降低，从而降低了固体壁面的导热热阻。然而，从计算夹套内水对夹套壁的表面传热系数的角度看，仍可用螺旋管传热关联式(7-183) 计算，只是这时管截面是方形的，只要使用式(7-184) 计算出它的当量管径便可。

7.3.5.3　*被搅液侧的表面传热系数*

Ⅰ. 牛顿流体的表面传热系数

(1) 桨式和涡轮式搅拌器

推荐用下式计算桨式、涡轮式搅拌器在湍流域的表面传热系数。

$$\frac{h_j D}{k}=0.512\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu^3}\right)^{0.227} Pr^{1/3}\left(\frac{d}{D}\right)^{0.52}\left(\frac{b}{D}\right)^{0.08} \quad (7\text{-}186)$$

$$\frac{h_c d_c}{k}=0.28\left(\frac{\varepsilon d_c^4}{\nu^3}\right)^{0.205} Pr^{0.35} V_{is}^{0.14}\left(\frac{d}{D}\right)^{0.2}\left(\frac{b}{D}\right)^{0.1}\left(\frac{d_c}{D}\right)^{-0.3} \quad (7\text{-}187)$$

式中　d_c——内冷管外径，m；

h_c——被搅液对内冷管壁的表面传热系数，W/(m^2·K)；

h_j——被搅液对夹套的表面传热系数，W/(m^2·K)；

ν——被搅液的运动黏度，m^2/s；

ε——单位质量被搅液消耗的搅拌功率，W/kg。

式(7-186) 中没有 V_{is} 项。计算物性时须以流体的本体温度和壁温的算术平均值作定性温度。

上两式的特点是它既能用于有挡板槽也能用于无挡板槽，而且盘管设置与否、叶轮型式、叶轮安装高度、叶轮上的叶片数和叶片倾角等的变化都对关联式的系数无影响，这就使关联式的适用范围很广。虽然使用这两式时必须知道搅拌功率，由于设计搅拌器时搅拌功率的数据是不可缺的，因此并没有增加什么麻烦，且由于 ($\varepsilon D^4/\nu^3$) 的幂值小于 0.25，即使 ε 有 90%的误差，也只能使表面传热系数产生 20%的误差，故对 ε 的要求不高。

(2) 锚式搅拌器

① Bondy式

当 $30<Re<300$，且叶端与槽壁的间隙 e 小于 25mm 时

$$\frac{h_j D}{k}=1.0 Re^{0.67} Pr^{0.33} V_{is}^{0.18} \quad (7\text{-}188)$$

当 $300<Re<4000$，且 e 与上述相同时，须将上式的系数由 1.0 改为 0.38。

当 $4000<Re<37000$，且 e 为 25～127mm

$$\frac{h_j D}{k}=0.55 Re^{0.67} Pr^{0.25} V_{is}^{0.14} \quad (7\text{-}189)$$

表面传热系数随 e 的减小而增加。

② 王凯等的关联式

$$\frac{h_j D}{k}=2.60Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{is}^{0.2}(d/D)^{1.8}(w/D)^{-0.24}(L/D)^{0.75} \tag{7-190}$$

式中 w——锚的直叶的宽度，m；

L——锚的直叶的高度，m。

(3) 螺带式搅拌器

当 $Re<130$ 时

$$\frac{h_j D}{k}=0.248Re^{0.5}Pr^{0.33}V_{is}^{0.14}\left(\frac{e}{D}\right)^{-0.22}\left(\frac{p}{d}\right)^{-0.28} \tag{7-191}$$

当 $Re>130$ 时

$$\frac{h_j D}{k}=0.238Re^{0.67}Pr^{0.33}V_{is}^{0.14}\left(\frac{p}{d}\right)^{-0.25} \tag{7-192}$$

(4) 螺杆-导流筒式搅拌器

令 h_{di}、h_{do}分别为流体对导流筒的内表面和外表面的表面传热系数；D_{di}、D_{do}分别为导流筒内径和外径。并设螺杆-导流筒搅拌器在各种情况下的表面传热系数可用下式关联。

$$Nu=CRe^{a}Pr^{0.33}V_{is}^{0.14} \tag{7-193}$$

则各种情况下的关联式的 C、a 值如表 7-33 所示。

表 7-33　螺杆-导流筒搅拌器的表面传热系数

流　向	传热面	Nu	Re	C	a
螺杆将液体由上往下推	导流筒内壁	$h_{di}D_{di}/k$	10～60	0.50	1/2
			60～500000	0.255	2/3
	导流筒外壁	$h_{do}D_{do}/k$	40～400	0.82	1/2
			400～500000	0.30	2/3
	夹　套　壁	h_jD/k	10～700	0.94	1/2
			700～500000	0.35	2/3
螺杆将流体由下往上提	导流筒内壁	$h_{di}D_{di}/k$	25～150	0.49	1/2
			150～500000	0.24	2/3
	导流筒外壁	$h_{do}D_{do}/k$	25～1500	0.82	1/2
			1500～500000	0.24	2/3
	夹　套　壁	h_jD/k	25～900	0.84	1/2
			900～500000	0.15	3/4

(5) 以搅拌器表面作传热面时的表面传热系数 h_i

表 7-34 中为搅拌器表面作传热面时的传热关联式的参数，关联式的形式为

$$\frac{h_i D}{k}=CRe^{a}Pr^{0.33}V_{is}^{j} \tag{7-194}$$

表 7-34　搅拌器表面传热关联式（7-194）中的参数 C、a、j

叶　轮　型　式	Re	C	a	j
由圆管制成的双螺带	0.1～200	6.2	1/3	0.2
由圆管制成的单螺带	1～200	2.9	1/3	0.2
由偏管制成的双螺带	1～100	6.6	1/3	0.14
	100～4000	3.1	1/2	0.14
偏心螺杆	50～200	1.65	1/2	0.14
	200～20000	0.95	0.6	0.14

Ⅱ. 非牛顿流体的表面传热系数

计算表面传热系数时黏度的数据十分重要。与计算假塑性流体的搅拌功率时相同，计算表面传热系数时，也必须建立一个合适的剪切率 $\dot{\gamma}$ 的模型。

(1) 湍流和过渡流域的剪切率模型和表面传热系数

在叶轮近傍的剪切率决定了搅拌器的功率消耗；而传热面近傍的剪切率决定了流体对传热面的表面传热系数。在湍流域或过渡流域操作时，常使用 d/D 为 0.3～0.6 的桨式、涡轮式叶轮，这时必须着眼于传热面近傍建立适合于传热过程的剪切率模型，而不能套用计算搅拌功率时的剪切率模型。

① 湍流（无内构件的搅拌槽）。对于无挡板搅拌槽，设槽壁上的扭矩近似等于搅拌器的旋转扭矩，对于幂律流体可推导得槽壁面上的剪切率 $\dot{\gamma}_{\mathrm{w}}$ 和表观黏度 η_{aw} 分别为

$$\dot{\gamma}_{\mathrm{w}}=\left(\frac{P}{\pi^2 D^2 NHK_{\mathrm{psu}}}\right)^{1/n}$$

$$\eta_{\mathrm{aw}}=K_{\mathrm{psu}}^{1/n}\left(\frac{P}{\pi^2 D^2 NHK_{\mathrm{psu}}}\right)^{(n-1)/n} \tag{7-195}$$

对于桨式、锚式、螺带式、涡轮式等多种叶轮，用求得的 η_{aw} 代入式(7-186) 计算假塑性流体的表面传热系数，偏差在 15%以内。

② 湍流和过渡流（有内构件的搅拌槽）。在有盘管和直管作传热内构件的场合，可用下面的剪切率模型计算假塑性流体在湍流域或过渡流域的表面传热系数。

$$\dot{\gamma}=K^{1/n}N^{[2-f(2-n)]/n}$$

$$f=\exp\left(\frac{-Qd^2N^{2-n}\rho}{K_{\mathrm{psu}}}\right) \tag{7-196}$$

$$K=0.4;\ Q=0.00705$$

式中，K 和 Q 为模型参数；f 称流况系数。

于是表观黏度可按下式计算。

$$\eta_{\mathrm{a}}=K_{\mathrm{psu}}(0.4)^{(n-1)/n}N^{[2-f(2-n)](n-1)/n} \tag{7-197}$$

对于 MIG 式、圆盘涡轮式、三叶后掠式和锚式搅拌器和直管或盘管内构件组成的搅拌体系，使用上式所示的表观黏度后，可用下列关联式计算其在湍流域或过渡流域的表面传热系数。

$$\frac{h_{\mathrm{j}}D}{k}=0.456\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu_{\mathrm{a}}^3}\right)^{2/9}\left(\frac{C_{\mathrm{p}}\eta_{\mathrm{a}}}{k}\right)^{1/3}\left(\frac{d}{D}\right)^{0.58}\left[\frac{\Sigma b\sin(\theta)}{H}\right]^{0.71}\left(\frac{D}{H}\right)^{-1.63}$$

$$\frac{h_{\mathrm{c}}d_{\mathrm{c}}}{k}=0.82\left(\frac{\varepsilon D_{\mathrm{c}}^4}{\nu_{\mathrm{a}}^3}\right)^{2/9}\left(\frac{C_{\mathrm{p}}\eta_{\mathrm{a}}}{k}\right)^{1/3}\left[\frac{\Sigma b\sin(\theta)}{H}\right]^{0.48} \tag{7-198}$$

$$\Sigma b\sin(\theta)=B_{\mathrm{n}}N_{\mathrm{S}}b\sin(\theta);\ \nu_{\mathrm{a}}=\eta_{\mathrm{a}}/\rho$$

式中　N_{S}——叶轮的层数。

式中的 $D/H=0.582$～0.92 或 $H/D=1.71$～1.08。事实上，实验中仅测量过两个 D/H，对于内盘管和外盘管作内热元件时，所用 $D/H=0.92$，对于直管作内冷元件时，$D/H=0.582$。因 D/H 项的指数值较大，故 D/H 值不宜外推。

上面两个表面传热系数关联式中没有 V_{is} 项，定性温度采用流体本体温度和壁温的算术平均值。

（2）层流时的剪切率模型和表面传热系数

对于锚式、螺带式等近壁型搅拌器，仍可用计算假塑性流体的搅拌功率时的剪切率模型来计算表观黏度 η_a，即

$$\eta_a = K_{psu}\dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\dot{\gamma} = k_s N$$

式中 K_{psu}——稠度系数，$(kg \cdot s^{n-2})/m$；

k_s——Metzner 常数；

n——流动行为指数；

N——转速，r/s；

$\dot{\gamma}$——剪切率，s^{-1}。

有了表观黏度便可按牛顿流体计算表面传热系数。例如对于典型的搅拌器，其液体对槽壁的表面传热系数 h_j 的关联式可列举如下。

① 锚式搅拌器。对于用锚式搅拌器混合假塑性流体的场合，可用 Metzner 常数 $k_s=25$，计算表观黏度 η_a，即

$$\eta_a = K_{psu}\dot{\gamma}^{n-1} = K_{psu}(k_s N)^{n-1} = K_{psu}(25N)^{n-1}$$

接着，用此 η_a 代入计算锚式搅拌器的表面传热系数关联式，如式(7-190)，计算液体对槽壁的表面传热系数 h_j。

对于宾汉流体，锚式搅拌器的表面传热系数可用下式计算。

$$Nu_j = 0.691Re^{*1/2}Pr^{*1/3}V_{is}^{0.2} \qquad (Re=12 \sim 300)$$

$$\eta_a = \eta_{pl} + K_y/BN$$

$$B = 1.9 + \frac{10.4}{1-(d/D)^2} \tag{7-199}$$

② 螺带式搅拌器。单螺带式搅拌器在假塑性流体中的表面传热系数关联式

$$Nu_j = \frac{h_j D}{k} = 1.6Re^{*1/3}Pr^{*1/3}V_{is}^{0.2} \qquad (Re=1 \sim 200) \tag{7-200}$$

对于双螺带，则

$$Nu_j = 2.2Re^{*1/3}Pr^{*1/3}V_{is}^{0.2} \qquad (Re=1 \sim 200) \tag{7-201}$$

上两式中 Re^* 和 Pr^* 是用表观黏度计算的 Re 和 Pr。Re^* 和 Pr^* 分别称修正的雷诺数和修正的普朗特数。对于单螺带和双螺带搅拌器，计算表观黏度 η_a 用的 Metzner 常数$k_s=30.3$。

对于宾汉流体，单螺带和双螺带搅拌器都可用下式计算表面传热系数

$$Nu_j = 0.36Re^{*2/3}Pr^{*1/3}V_{is}^{0.2} \qquad (Re>200) \tag{7-202}$$

式中，Re^* 中的表观黏度用塑性黏度 η_{pl}代入。

③ 螺杆-导流筒式搅拌器。闵卫国、王凯等研究了两个系统的螺杆-导流筒式搅拌槽的传热，这两个系统的区别在于导流筒外壁与槽壁形成的环隙中有无内冷管轮，无内冷管轮的称 S-D 系统，有管轮的称 S-D-P 系统。这两系统的几何尺寸见表 7-35。

所得的螺杆-导流筒式搅拌槽的传热关联式整理成如下形式。

$$\frac{Nu}{Pr^{1/3}V_{is}^{0.14}} = CRe^a \tag{7-203}$$

表 7-35　两种典型的螺杆-导流筒搅拌槽的几何尺寸　　单位：mm

名　　称	符　　号	S-D	S-D-P
槽径	D	244	244
螺杆直径	d	135	108
螺距	p	135	108
螺杆长	L	216	222
螺杆离槽底高	C_d	16	25
导流筒内径	D_{ti}	169	130
导流筒外径	D_{to}	193	153
导流筒离槽底高	C_r	42	33
导流筒高	L_r	197	195
液高	H_L	300	300
内冷管外径	d_c		6
内冷管数			24
内冷管高			210
内冷管管轮的轮径	D_c		

对不同的尺寸的搅拌体系，不同的传热表面，式(7-203) 中的 C 和 a 值不同，见表 7-36。表中的 Nu_j、Nu_d 和 Nu_c 分别表示搅拌槽内液体对槽壁、导流筒壁和内冷管外表面传热时的努赛尔数。而 h_j、h_d 和 h_c 则分别表示槽内液体对槽壁的表面传热系数。D、$\overline{D}_t$ 和 d_c 分别表示槽径、导流筒内外径平均值和内冷管外径。k 为热导率。

表 7-36　两种典型的螺杆-导流筒传热关联式（7-203）中的 C 和 a 值

项目	Nu	参数	S-D		S-D-P	
			$Re<10$	$Re>10$	$Re<10$	$Re>10$
夹套	$Nu_j=h_jD/k$	C	1.50	1.41	1.65	1.28
		a	0.35	0.40	0.30	0.39
导流筒	$Nu_d=h_d\overline{D}_t/k$	C	1.33	1.05	1.44	0.88
		a	0.32	0.49	0.31	0.57
内冷管	$Nu_c=h_cd_c/k$	C			0.12	0.071
		a			0.23	0.46

注：$\overline{D}_t$——导流筒平均直径，m。

还改变了螺杆-导流筒搅拌器的各种尺寸，得出了 S-D 和 S-D-P 两个体系的表面传热系数关联式。

a. S-D体系，$Re<10$

$$Nu_j=1.14(RePr)^{1/3}V_{is}^{0.14}\left(\frac{D_{ti}-d}{2D}\right)^{-0.16}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.15}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.97}\left(\frac{D^2-D_{to}^2}{D_{ti}^2}\right)^{0.37} \tag{7-204}$$

$$Nu_d=1.19(RePr)^{1/3}V_{is}^{0.14}\left(\frac{D_{ti}-d}{2D}\right)^{-0.08}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.13}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.83}\left(\frac{D^2-D_{to}^2}{D_{ti}}\right)^{0.09} \tag{7-205}$$

b. S-D体系，$10<Re<150$

$$Nu_j=0.92Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{is}^{0.14}\left(\frac{D_{ti}-d}{2D}\right)^{-0.06}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.09}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.70}\left(\frac{D^2-D_{to}^2}{D_{ti}^2}\right)^{0.21} \tag{7-206}$$

$$Nu_d=1.42Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{is}^{0.14}\left(\frac{D_{ti}-d}{2D}\right)^{0.07}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.04}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.62}\left(\frac{D^2-D_{to}^2}{D_{ti}^2}\right)^{0.16} \tag{7-207}$$

c. S-D-P体系，$Re<10$

$$Nu_{\mathrm{j}}=0.73(RePr)^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.28}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.10}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.51}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{0.06} \tag{7-208}$$

$$Nu_{\mathrm{d}}=0.90(RePr)^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.11}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.14}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.77}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{-0.16} \tag{7-209}$$

$$Nu_{\mathrm{c}}=0.058(RePr)^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.12}\left(\frac{P}{d}\right)^{-0.09}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.32}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{0.30} \tag{7-210}$$

d. S-D-P体系，$10<Re<150$

$$Nu_{\mathrm{j}}=0.57Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.17}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.19}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.07}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{-0.20} \tag{7-211}$$

$$Nu_{\mathrm{d}}=0.62Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.20}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.24}\left(\frac{L}{D}\right)^{-0.10}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{-0.32} \tag{7-212}$$

$$Nu_{\mathrm{c}}=0.038Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{\mathrm{is}}^{0.14}\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.11}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.12}\left(\frac{L}{D}\right)^{0.18}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{0.21} \tag{7-213}$$

当将式(7-205)～式(7-213)用于假塑性流体时，则用下式计算螺杆-导流筒搅拌器的Metzner常数k_{s}，再进一步计算表观黏度η_{a}。

对于S-D体系

$$k_{\mathrm{s}}=2.40\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.71}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.41}\left(\frac{L}{D}\right)^{-0.12}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{0.25} \tag{7-214}$$

式中，$(D_{\mathrm{ti}}-d)/2D=0.0189\sim0.0791$，$P/d=0.34\sim0.758$，$L/D=0.758\sim0.907$，$(D^2-D_{\mathrm{to}}^2)/D_{\mathrm{ti}}^2=0.397\sim0.78$。

对于S-D-P体系

$$k_{\mathrm{s}}=1.19\left(\frac{D_{\mathrm{ti}}-d}{2D}\right)^{-0.78}\left(\frac{P}{d}\right)^{0.41}\left(\frac{L}{D}\right)^{-0.12}\left(\frac{D^2-D_{\mathrm{to}}^2}{D_{\mathrm{ti}}^2}\right)^{-0.17} \tag{7-215}$$

式中，$(D_{\mathrm{ti}}-d)/2D=0.0143\sim0.0697$，$P/d=0.34\sim0.664$，$L/D=0.443\sim0.934$，$(D^2-D_{\mathrm{to}}^2)/D_{\mathrm{ti}}^2=0.780\sim2.138$。

【例7-4】 用于氯乙烯聚合的$80m^3$釜基本情况如下：

釜　体	内径4m，釜总高7m，装料$72m^3$，液高6.5m，釜壁为3mm不锈钢板和29mm碳钢板组成的复合钢板
搅拌桨	单层三叶后掠式($\theta=90°$)，桨径2m，桨叶宽0.43m，转速1.27r/s。$N_{\mathrm{p}}=1.39$
夹　套	夹套内设螺旋导流板，螺距$P=500$mm，夹套环隙$W=68$mm，由于导流板有泄漏，使流速降低40%
冷却水	冷却水温取30℃，冷却水流量为$400m^3/h$

水的物性

温　度/℃	30	50	温　度/℃	30	50
水的黏度/mPa·s	0.80	0.549	水的比热容/[J/(kg·K)]	4178	4181
水的热导率/[W/(m·K)]	0.618	0.643	水的密度/(kg/m^3)	995.8	988.1

传热壁面材质的热导率　　单位：W/(m·K)

碳钢：46.5；	不锈钢：17.4；	黏釜物　0.163

请计算釜内装50℃的水时，夹套的总传热系数。若釜壁残留0.1mm厚的黏釜物，总传热系数是多少？计算时忽略V_{is}项。

解 (1) 计算 h_j

应用王凯所提出的式(7-198)，即下面的式（＊1），计算物料侧的表面传热系数

$$\frac{h_j D}{k}=0.456\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu^3}\right)^{2/9} Pr^{1/3}\left(\frac{d}{D}\right)^{0.58}\left[\frac{\sin(\theta)\Sigma b_i}{H}\right]^{0.71}\left(\frac{H}{D}\right)^{1.63} \quad (*1)$$

① 计算$(\varepsilon D^4/\nu^3)^{2/9}$

$$P=N_p \rho N^3 d^5=1.39(988)(1.27)^3 2^5=90018\text{W}$$

$$\varepsilon=P/988/72=1.265\text{W/kg}$$

$$\nu=0.000549/988=5.56\cdot 10^{-7}$$

$$\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu^3}\right)^{2/9}=\left[\frac{1.265(4)^4(988)^3}{(0.000549)^3}\right]^{2/9}=53453$$

② 计算水的 Pr

$$Pr(3\sim 50℃)=4181(0.000549)/0.643=3.57$$

$$Pr(30℃)=4178(0.0008)/0.618=5.4$$

③ 计算h_j

$$h_j=\frac{0.643}{4}(0.456)(53453)(3.57)^{0.333}\left(\frac{2}{4}\right)^{0.58}\left[\frac{3(0.43)}{6.5}\right]^{0.71}\left(\frac{6.5}{4}\right)^{1.63}=2797\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$$

④ 用式(7-186)，即以下的式（＊2）求 h_j

$$\frac{h_j D}{k}=0.512\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu^3}\right)^{0.227} Pr^{0.333}\left(\frac{d}{D}\right)^{0.52}\left(\frac{b}{D}\right)^{0.08} \quad (*2)$$

$$\left(\frac{\varepsilon D^4}{\nu^3}\right)^{0.227}=\left[\frac{1.265(4)^4(988)^3}{(0.000549)^3}\right]^{0.227}=67550$$

$$h_j=\frac{0.643}{4}(67550)\left(\frac{2}{4}\right)^{0.52}\left(\frac{0.43}{4}\right)^{0.08}=4735\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$$

(2) 计算夹套中冷却水对槽壁的表面传热系数 h

应用式(7-182)，即下面的式（＊3）计算冷却水侧的传热系数 h

$$\frac{hD_e}{k}=0.027Re^{0.8}Pr^{0.333}V_{is}^{0.14}\left[1+3.5\left(\frac{D_e}{D_c}\right)\right] \quad (*3)$$

① 夹套中水的有效流速 $U=\frac{400/3600}{0.5(0.068)}(60\%)=1.962\text{m/s}$

② $$D_e=4W=4(0.068)=0.272;D_c=4.132$$

③ $$Re=0.272(1.962)(996)/0.0008=664411;Pr=5.4$$

④ $$h=\frac{0.618}{0.272}(0.027)(664411)^{0.8}(5.4)^{0.333}\left[1+3.5\frac{0.272}{4.0+0.064+0.068}\right]$$

$$=\frac{0.618}{0.272}(0.027)(45493)(1.753)(1.230)=6017\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$$

(3) 求总传热系数 K

① 当用式（＊1）求得的 h_j 时，可算得清洁釜的总传热系数 K 为

$$\frac{1}{K}=\frac{1}{2797}+\frac{1}{6017}+\frac{0.003}{17.4}+\frac{0.029}{46.5}=1.32(10)^{-3}$$

$$K=757\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$$

② 当用佐野法示得的 h_j 代入，求得清洁釜的总传热系数 K 为

$$\frac{1}{K}=\frac{1}{4753}+\frac{1}{6017}+\frac{0.003}{17.4}+\frac{0.029}{46.5}=1.173(10)^{-3}$$

$$K=852\mathrm{W/(m^2 \cdot K)}$$

(4) 当有 0.1mm 黏釜物时，求总传热系数 K

① 用式（＊1）求得的 h_j 计算总传热系数 K

$$\frac{1}{K}=1.32(10)^{-3}+0.0001/0.163=1.933(10)^{-3}$$

$$K=517\mathrm{W/(m^2 \cdot K)}$$

② 用式（＊2）求得的 h_j 计算总传热系数 K

$$\frac{1}{K}=1.173(10)^{-3}+\frac{0.0001}{0.163}=1.786(10)^{-3}$$

$$K=559\mathrm{W/(m^2 \cdot K)}$$

由以上计算可见，虽然用两种不同的计算 h_j 的关联式所得总传热系数 K 差别不是很大，但算出的 h_j 的数值相差很大。当使用如内部夹套和双壳夹套那样的薄壁夹套时，h_j 的将在总传热系数中占更大的份额，这时使用式（＊1）和式（＊2）所求得的总传热系数会差别相当大，须予以注意。由于使用式（＊1）算得的 h_j 偏安全侧，故作者推荐使用该式。

【例 7-5】 在槽径为 0.3m 的搅拌槽中进行溶液聚合，反应液的流变特性符合幂律流体，即 $\tau=K\dot{\gamma}^n$。该流体的流动行指数 n 随温度变化不大，可取作常数，$n=0.444$。K 随温度而变，$K=A\mathrm{e}^{B/T}(\mathrm{kg \cdot s^{n-2}/m})$，$A=0.0353$，$B=2543$，$T$ 为热力学温度。使用桨径为 0.285m 的、内通冷却水的半椭圆片搅拌叶轮，转速为 30r/min，$N_P \cdot Re=300$。叶轮的 Metzner 常数 $k_s=45$。

要除去的反应热为 3488W，70℃时反应液的物性值如下所示：

热导率 k	比热容 c_p	密度 ρ
0.582W/（m·K）	4186.7J/(kg·K)	950kg/m³

夹套冷却面积 $A_j=0.2309\mathrm{m^2}$，内冷搅拌叶轮面积 $A_c=0.1844\mathrm{m^2}$。夹套和叶面的传热关联式如下。

层流域：

夹套 $$\frac{h_jD}{k}=2.3Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{is}^{0.2}$$

翼 $$\frac{h_cD}{k}=5.4Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{is}^{0.2}$$

湍流域：

夹套 $$\frac{h_jD}{k}=0.46Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{is}^{0.14}$$

翼 $$\frac{h_cD}{k}=1.8Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{is}^{0.14}$$

若要在 70℃进行恒温聚合，问：(1) 仅用夹套冷却时壁温 t_w 为多少？(2) 仅用翼面冷却时，壁温 t_w 为多少？(3) h_j 和 h_c 各为多少？

解 (1) 从传热关联式计算表面传热系数（途径Ⅰ）

① 计算Re

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} = K/\dot{\gamma}^{0.556};T = 273 + 70 = 343$$

$$K_{70} = 0.0353\exp(2543/343) = 58.6(K_{70}\text{为 70℃时的 }K\text{ 值})$$

$$\dot{\gamma} = k_s \times N = 45 \times 0.5 = 22.5$$

$$\eta_a = 58.6/(22.5)0.556 = 58.6/5.65 = 10.4\text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$Re = 0.285^2 \times 0.5 \times 950/10.4 = 3.71$$

故应该选用层流域的公式。

② 计算Pr

$$Pr = c_p \times \eta/k = 4186.7 \times 10.4/0.582 = 74813$$

$$(RePr)^{1/3} = 64.95$$

③ 计算表面传热系数

$$h_j = (k/D) \times 2.3 \times Re^{1/3} \times Pr^{1/3} \times V_{is}^{0.2}$$

$$= (0.582/0.3) \times 2.3 \times 64.95 \times V_{is}^{0.2} = 290(\eta_a/\eta_w)^{0.2}$$

$$h_c = (k/D) \times 5.4 \times Re^{1/3} \times Pr^{1/3} \times V_{is}^{0.2} = 681(\eta_a/\eta_w)^{0.2}$$

这里，η_a 和 η_w 分别表示液体在槽内本体温度下的黏度和在壁温下的黏度。

(2) 从热平衡 $h = Q/A(t - t_w)$计算表面传热系数（途径Ⅱ）

① 计算热负荷

对于层流，搅拌功率 $P = 300 \times 0.5^2 \times 0.285^3 \times 10.4 = 18.2\text{W}$

需撤除的热负荷 Q 为

$$Q = 3488 + 18.2 = 3506\text{W}$$

② 从热平衡出发计算表面传热系数

$$h_j = \frac{Q}{A_j(t - t_w)} = 3506/0.2309/(t - t_w) = 15184/(t - t_w)$$

$$h_c = \frac{Q}{A_c(t - t_w)} = 3506/0.1844/(t - t_w) = 19013/(t - t_w)$$

(3) 从使两种途径计算出的表面传热系数相等为准则进行试差

① 对于夹套，途径Ⅰ和Ⅱ分别可得表面传热系数如下

$$h_{j\text{Ⅰ}} = 290(\eta_a/\eta_w)^{0.2} = 290(K_{70}/K_w)^{0.2}$$

$$h_{j\text{Ⅱ}} = 15184/(t - t_w) = 15184/(70 - t_w)$$

式中，K_w 为壁温下的稠度系数。

② 对于翼面，途径Ⅰ和途径Ⅱ可得表面传热系数如下

$$h_{c\text{Ⅰ}} = 681(\eta_a/\eta_w)^{0.2} = 681(K_{70}/K_w)^{0.2}$$

$$h_{c\text{Ⅱ}} = 19013/(t - t_w) = 19013/(70 - t_w)$$

(4) 试差结果为单独用夹套时，壁温为－15.5℃。单独用翼面时，壁温为 37℃。试差过程如下

$$T_w = -15.5℃ = 257.5\text{K 时};K_w = 0.0353\exp(2543/257.5) = 687$$

$$T = 70℃\text{时},K = 0.0353\exp(2543/343) = 58.6$$

$$T_w = 37℃\text{时},K = 129$$

$$h_{j\text{Ⅰ}} = 290(3 - 58.6/687)^{0.2} = 176$$

$$h_{j\text{Ⅱ}} = 15184/(t - t_w) = 15184/(70 + 15.5) = 176$$

由于两种途径算得的 h_j 相等，试差成功，确定仅用夹套时壁温为－15.5℃。

$$h_{c\text{I}}=681(3-58.6/129)^{0.2}=582;$$

$$h_{c\text{II}}=19013/(t-t_w)=19013/(70-37)=576$$

由于用两种途径算得的 h_c 非常接近，认为试差成功，h_c 取平均值，$h_c=579$。

(5) 最终结果

当单独使用夹套时，壁温为－15.5℃，表面传热系数为 176W/(m^2·K)。

当单独使用翼面时，壁温为 37℃，表面传热系数为 579W/(m^2·K)。

由本例可见，虽然翼面面积小于夹套面积，但由于其表面传热系数远大于夹套的，故壁温可以允许高达 37℃，用一般的循环冷却水便可解决撤除反应热的问题。而仅用夹套撤热时，则壁温低达－15.5℃，要用冷冻水才能满足撤除反应热的要求，使撤热成本大大提高。当然，实际的撤热方案必然是夹套和翼面同时使用。

7.3.5.4 高黏流体的刮壁式传热

(1) 刮壁式反应器

在生产聚合物的过程中，操作高黏流体的场合越来越多，如生产顺丁橡胶、溶液丁苯橡胶、乙丙橡胶、尼龙 66、SBS 热塑性弹性体，以及用本体法生产聚苯乙烯类产品和用溶液法生产涂料。向聚合反应器中的高黏流体传热是很困难的，因为槽中的高黏流体向槽壁的表面传热系数很低，成为控制传热的瓶颈。不仅如此，在生产聚合物时，往往会在槽壁产生黏釜物，在用悬浮法生产 PVC 时，仅有 0.1mm 厚的黏釜物，就能使传热总系数减小 35%。而在用连续溶液法或本体法生产聚合物时，产生的黏釜物远大于 0.1mm，如我国用连续溶液聚合法生产顺丁橡胶时，使用螺带式搅拌器，一个运转周期达一年，釜壁上积累的黏釜物事实上等于螺带外缘与槽壁间的距离，有 10 多毫米厚，因此总传热系数在 30～50W/(m^2·K)，与绝热操作相差无几，即使夹套中通入冷冻盐水，所能撤除的聚合热也甚微，只能靠连续物流的显热来撤除聚合热。而国外对于高黏流体和易产生黏釜物的场合往往采用刮壁式搅拌器来强化传热，如有报道在顺丁橡胶聚合反应器中使用了刮壁式搅拌器，可使传热总系数提高至 150W/(m^2·K)，刮壁式搅拌器是值得推广的一种有效强化传热的新型搅拌设备。

国外有些化工机械公司生产带刮壁式搅拌的反应器系列，图 7-89 是日本樱制作所的刮壁式搅拌器。图 7-90 是 Pressindustria 公司的刮壁式反应器。

(2) 刮壁式热交换器

刮壁式热交换器是最早开发的刮壁式搅拌机，以往多用于食品的快速加热杀菌。商品名为“Votator”，如图 7-91 所示。其主体部分由一卧式带夹套圆管和一个转子组成，夹套中通入加热或冷却介质，转子上装两排刮刀，操作时流体充满转子与圆管形成的环隙。转子直径约为圆管内径的 3/4，故流体流过的环隙相当小，使换热器具有较大的传热面积与容积之比，加热速率快且停留时间短。最早的有关刮壁式搅拌器的搅拌功率和表面传热系数的研究工作都是针对 Votator 进行的。

(3) 刮板固定方式、形状和材料

对于刮壁式搅拌器来说，刮板的固定形式很重要。文献中的刮板固定形式见图 7-92。图中 (a) 将刮板固定在弹簧片上，这对弹簧片材料的强度、耐疲劳性要求很高，特别对于进行连续生产的聚合反应器，若弹簧片在操作中断裂，则会带来大的经济损失。图中 (b) 是弹簧加载式，将弹簧放在钢管内，由弹簧使刮板贴紧反应器壁面，该法虽无弹簧断裂的忧虑，但它不适合于聚合反应器，因为可能在钢管内发生聚合，生成的聚合物会使弹簧失去作用。图中

(c) 采用铰链固定刮板，刮板向前运动时，流体对它产生的阻力使刮板贴紧反应器壁面，即是所谓“流体自压式”刮板，很多以分批式生产化妆品的刮壁式搅拌釜采用铰链法，但对于进行连续聚合的反应器，也担心聚合物粘住铰链而失去“自压”的作用。图中 (d) 是浮动式刮板

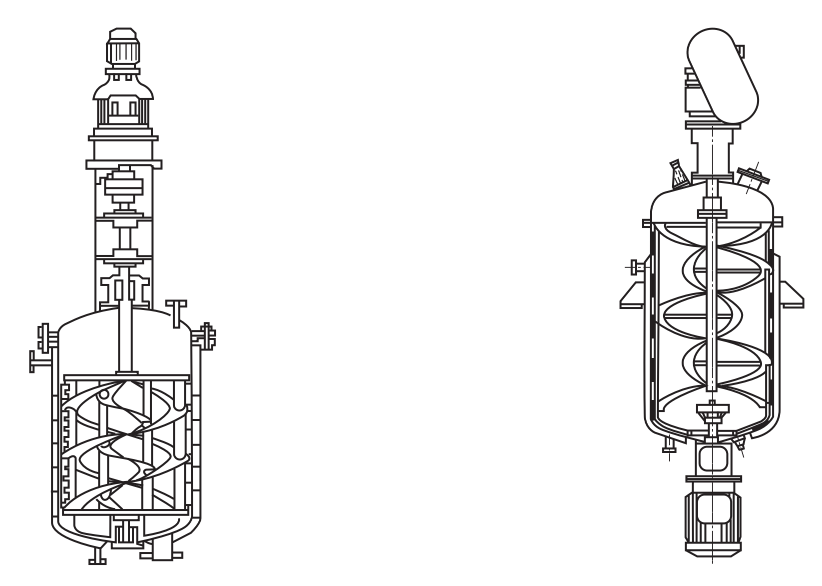


图 7-89 日本樱制作所的刮壁式搅拌器　　图 7-90 Pressindustria 公司的刮壁式反应器

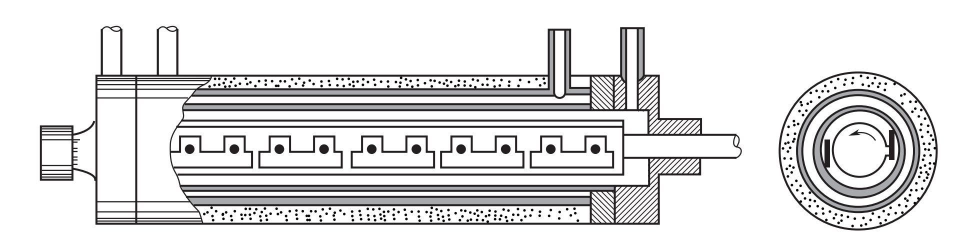


图 7-91 刮壁式热交换器“Votator”

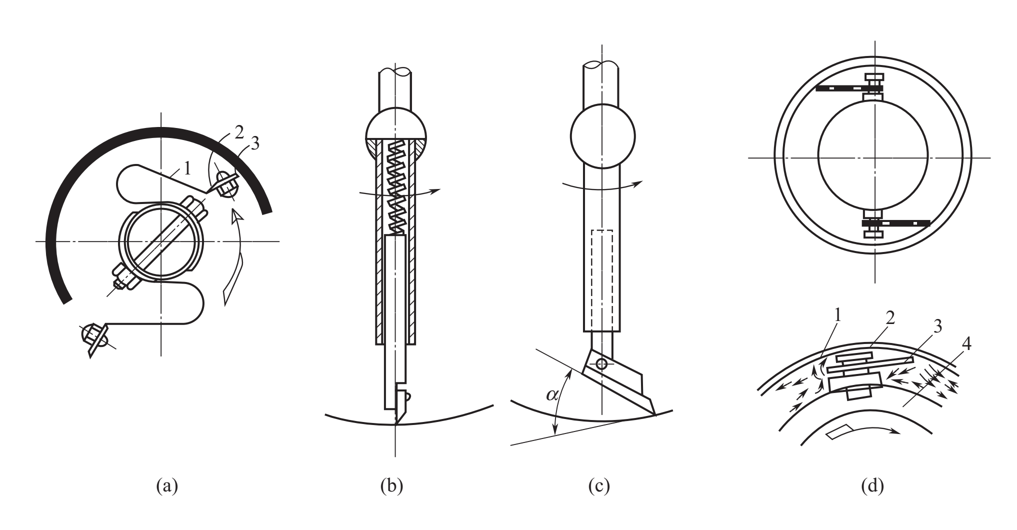


图 7-92 四种刮板固定方式

(a) 弹簧支撑式 (1—弹簧片；2—衬板；3—四氟乙烯刀口)；(b) 弹簧加载式；
(c) 铰链式 (α 为刮壁角)；(d) 浮动式 (1—槽壁；2—销钉；3—刮板；4—搅拌轴)

固定法，也属于“流体自压式”，但其销钉与刮板上的腰子形孔之间有较大的间隙，该间隙被聚合物堵塞的可能性小于铰链式。

实际的刮壁式搅拌器中，有的使用橡胶刮板，大多数情况用四氟乙烯刮板，有时用不锈钢作衬板，以四氟乙烯作刀口。

（4）刮壁式搅拌器的功耗和传热

文献中有关刮壁式搅拌器的搅拌功率和表面传热系数关联式见表 7-37 和表 7-38。表 7-38 中的螺带＋橡胶刮板的表面传热系数关联式，其系数是 5.4，而在同一文献中同一研究者所得的不带刮板的螺带式搅拌器的表面传热系数关联式的系数为 4.2，可见使用橡胶刮板后表面传热系数可提高 28.5%。然而对于像顺丁橡胶聚合反应器的场合来说，使用刮壁式搅拌器的效果绝不是使表面传热系数提高 28%的问题。若不使用刮壁式搅拌器，则经一段时间运转后，釜壁上便粘上一层胶，使总传热系数降低至 30W/(m^2·K)，使用刮壁式搅拌器后，可以使胶层刮薄至最低限度，使总传热系数提高到 150W/(m^2·K)，传热能力提高 5 倍。

表 7-37　刮壁式搅拌器的功率消耗关联式

搅拌器型式	关联式
锚＋刮板（无挡板）	$N_P=203Re^{-1.0}$，$2\leqslant Re\leqslant 60$ $N_P=45Re^{-0.52}$，$200\leqslant Re\leqslant 20000$
锚＋刮板（有挡板）	$N_P=245Re^{-0.638}$，$1.2\leqslant Re\leqslant 200$
框＋刮板	$N_P=1565.3Re^{-1.118}\eta^{-0.518}(W/d)^{-0.335}[\sin(\alpha)]^{-0.468}$， $Re=10\sim 80$
内外单螺带＋刮板	$N_P=1722.5Re^{-1.196}\eta^{-0.669}(W/d)^{-0.335}[\sin(\alpha)]^{-0.468}$， $Re=10\sim 100$

注：W 为刮板宽度，m；α 为刮壁角；η 为被搅拌液黏度，(N·s)/m。

表 7-38　刮壁式搅拌器的传热系数关联式

搅拌器型式	关联式
螺带＋橡胶刮板	$Nu=5.4Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{is}^{0.2}$
螺带＋刮板	$h_s=0.8(c_p\rho kNn_B)^{0.5}$
框＋刮板	$Nu=15.31Re^{0.653}Pr^{0.294}(W/d)^{0.945}[\sin(\alpha)]^{0.384}$， $Re=10\sim 80$
内外单螺带＋刮板	$Nu=34.8Re^{0.434}Pr^{0.294}(W/d)^{0.945}[\sin(\alpha)]^{0.384}$， $Re=10\sim 100$

注：n_B 为单层叶轮上的刮板数。

Votator 的搅拌功耗和传热关联式分别见表 7-39 和表 7-40。

表 7-39　Votator 的搅拌功耗关联式

序号	关联式
1	$N_P=77500Re^{-1.27}n_B^{0.59}$
2	$N_P/L_B=15620Re^{-1}n_B^{0.59}$
3	$P=251(Nd_t)^{1.79}\eta^{0.68}/(d_t-d_s)^{0.31}$（米-千克-秒制）

注：P 为搅拌功率，W；L_B 为刮板长度，m；d_t 为圆管内径，m；d_s 为轴径，m。

表 7-40 Votator 的传热关联式

序号	关联式
1	$Nu=APr^B[(d_t-d_s)v\rho/\eta]^{-1.0}(d_tN/v)^{0.62}(d_s/d_t)^{0.55}n_B^{0.53}$ 对低黏流体：$A=0.014$；$B=0.96$ 对高黏流体：$A=0.039$；$B=0.7$
2	$Nu=0.018Re_p^{0.46}Re^{0.60}(d_t/L_B)^{0.48}Pr^{0.87}n_B^{0.24}$ $Re=347\sim23200$ $Re_p=(d_t-d_s)v\rho/\eta$
3①	$Nu=0.80Re^{0.36}Pr^{0.37}n_B^{0.25}(Re<44)$ $Nu=2.0Re^{0.48}Pr^{0.25}n_B^{0.15}(Re>44)$
4	$Nu=1.13(d_t^2Nn_B\rho c_p/k)^{0.5}\varphi=1.13(Re\ Pr\ n_B)^{0.5}\varphi$ $\varphi=1-3.28Pe^{-0.22}(Pe<1500)$ 当 $Pe>2500$，φ 与 Pe 无关，而是 Pr 的函数 $Pe=(d_t-d_s)v\rho c_P/k$
5	$Nu=1.13(Re\ Pr\ n_B)^{0.5}\varphi$ 对于 $Re>Re_c$，$\varphi=2.0Pr^{-0.25}$ 对于 $Re<Re_c$，$\varphi Pr^{0.25}<2.0$ Re_c 为从同心圆式流动（couette flow）变为湍流的临界雷诺数

① 此换热器的结构为螺杆-导流筒式搅拌槽，导流筒上装有刮板。操作时螺杆不转，导流筒旋转，槽壁的传热情况与 Votator 相似。

注：v 为流体在环隙中的轴向流速；d_t 为圆管内径；d_s 为搅拌轴直径；ρ、η、c_p、k 分别是密度、黏度、比热容和热导率。

对于高黏流体，搅拌器转速通常很低，由不带刮板的叶轮造成流体的移动仅能扩展至很短的距离，于是传热面上就粘有一层相当厚的高黏流体。要提高传热系数必须将这层流体刮除。Kool 认为使用刮板后能大幅增加传热系数的原因是：从壁面刮下的、以热传导方式进行传热的黏附层立即与本体流体充分混合，同时使清洁的传热壁面暴露于新鲜的本体流体中。上述物理模型就是所谓热渗透模型。该模型的数学表达式为

$$h_s=(2/\pi^{0.5})(c_p\rho k/\theta_c)^{0.5} \tag{7-216}$$

$$\theta_c=(n_BN)^{-1} \tag{7-217}$$

式中 h_s——刮膜传热系数，$W/(m^2\cdot K)$；

θ_c——两次刮膜之间的时间，s；

n_B——单层叶轮上的刮板数。

式(7-216) 表明，刮膜传热系数仅与流体的物性和 θ_c 有关，而与刮壁器的线速度无关，该式可简化为

$$h_s=1.128(\rho c_pkn_BN)^{0.5} \tag{7-218}$$

或用无量纲形式表示为

$$Nu\equiv\frac{h_sd_t}{k}=1.128\left(\frac{d_t^2N\rho}{\eta}\ \frac{c_p\eta}{k}n_B\right)^{0.5}=1.128(Re\ Pr\ n_B)^{0.5} \tag{7-219}$$

大量研究表明，对于高黏流体实际的 h_s 总是低于由式(7-218) 所得的预测值。因此 Trommelen 提出了对式（7-218）的修正式如下。

$$h_s=1.128(\rho c_pkn_BN)^{0.5}\varphi \tag{7-220}$$

通常认为 φ 小于 1 是由两个因素造成的，即轴向返混和不完全混合。在计算传热温差时，若流动是平推流，则温差取进、出夹套的流体温度与进、出环隙中的流体温度的对数平均温差。事实上，流体存在轴向返混，故实际的传热温差要比按此算法所得的小。

在建立渗透模型时，假设被刮下的液膜立即与本体流体充分混合，并使其温度与本体温度

相等，事实上这种混合是不充分的，故 φ 小于 1。

7.3.6　固-液搅拌槽式反应器中的非均相混合

在烯烃淤浆聚合反应器中进行着气-液-固三相操作；乳液聚合和悬浮聚合初期，反应器中进行着液-液分散操作，而在反应后期又主要进行着固-液悬浮操作。故搅拌槽式反应器中的非均相混合问题对于设计聚合反应器十分重要，现对搅拌槽中的非均相混合的基础理论作一简略介绍。

7.3.6.1　固-液悬浮

Ⅰ. 固-液悬浮的判据

尽管固-液搅拌设备有种种不同的应用，然而从固-液悬浮的特性来分，固-液搅拌设备工作的目的主要有两个：① 使固体粒子完全离槽底悬浮起来，简称完全离底悬浮。完全离底悬浮的作用之一是降低固体周围的扩散阻力，以便于固体物料的溶解或结晶，以及在用固体催化剂进行固-液二相或气-液-固三相反应时，便于反应物料与催化剂之间接触和传质；有时，使固体粒子完全离底悬浮仅仅是防止固体粒子在槽底堆积而堵塞出料口。② 使固体粒子在全槽均匀悬浮，简称均匀悬浮。

相应于固-液悬浮的两个不同目的，便提出了两个不同的固-液悬浮状态的判据。

(1) 以槽底未悬浮固体量作判据

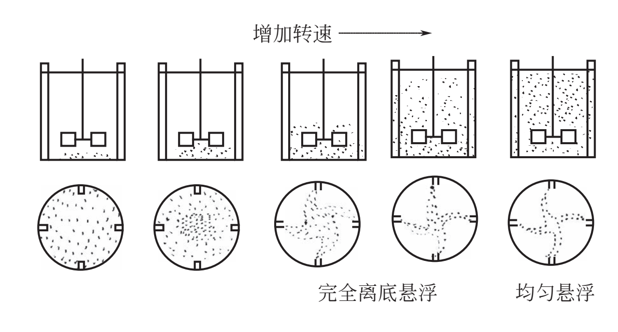


图 7-93　搅拌转速逐渐增大时，粒子悬浮状态变化

固体粒子在槽底的停留时间不超过 1～2s 则认为达到了完全离底悬浮，能满足此条件的最低的搅拌转速称完全离底悬浮的临界转速，用 N_c 表示。在达到完全离底悬浮时，槽内各处的固体浓度是不均一的。图 7-93 表示了用涡轮式搅拌器搅拌固-液体系时，随转速逐渐提高，槽内粒子悬浮状态的变化，并图解地说明了完全离底悬浮和均一悬浮的概念。

(2) 以槽内悬浮液的均匀程度作判据

实际上对于大多数固-液悬浮体系，粒子在槽内是不可能达到真正均一分布的。可用下式所示的浓度方差 σ^2 来定义悬浮均匀度

$$\sigma^2=\frac{1}{n}\sum_1^n\left(\frac{\phi_v}{\phi_{av}}-1\right)^2 \tag{7-221}$$

式中　ϕ_v——样品的固相体积分数；

ϕ_{av}——全槽的平均固相体积分数。

在对样品进行数据处理时，还常把固含量表示成悬浮百分数，其定义为

$$100\times\frac{\text{取样点固体质量分数}}{\text{全槽平均的质量分数}}=\text{悬浮百分数} \tag{7-222}$$

悬浮百分数可大于 100%。

完全均匀悬浮意味着每个取样点的悬浮百分数为 100%。其实，最上层的液层中是很难达到高的悬浮百分数的。

(3) 其它有关悬浮程度的判据

另一描述悬浮程度的判据是淤浆悬浮高度（淤浆界面高度）H_s。当淤浆的界面高度能用

透明槽进行观察时，则测量淤浆悬浮高度是很方便的。当槽不透明时，也可通过在槽壁的不同高度设一系列的取样口，由取样分析确定淤浆悬浮高度。

有人从设计的角度出发，人为的将固-液悬浮程度分成 10 个强度等级，见表 7-41，这种区分法虽不严密，但在进行设备设计时很实用。

表 7-41　不同搅拌级别的固-液悬浮效果

搅拌级别	固-液悬浮效果
1～2	1～2 级只适用于颗粒最低程度悬浮情况，其搅拌效果是：使具有一定沉降速度的颗粒在容器中运动，使沉积在槽底边缘的颗粒作周期性的悬浮
3～5	3～5 级搅拌适用于多数化工过程对颗粒悬浮的要求，固体的溶解是一个典型的例子。3 级搅拌的效果是：使具有一定沉降速度的粒子全部离开槽底，使浆液容易从槽底放出
6～8	6～8 级搅拌使悬浮程度接近均匀悬浮。6 级的搅拌效果是：使 95％料层高度的浆料保持均匀悬浮，使料液可从 80％料层高度排出
9～10	9～10 级搅拌可以使颗粒达到最均匀的悬浮。9 级搅拌的效果是：使 98％料层高度的浆料保持均匀悬浮，用溢出方式可将料液放出

Ⅱ. 固-液悬浮搅拌设备

（1）搅拌器

径向流搅拌器和轴向流搅拌器都常用于固-液悬浮操作。大多数径向流搅拌器，如盘式涡轮和 6 平直叶涡轮等，是属于剪切型的，它们的 N_p/N_{qd} 值较高；轴向流搅拌器，如船舶推进式和斜桨式叶轮的 N_p/N_{qd} 值较低。

图 7-94 是永田于 20 世纪 70 年代推荐的三种用于固-液悬浮的搅拌设备，其中（a）使用的是45°斜桨，但叶片成弧状，为的是能贴近碟形的槽底，叶片底部与槽底非常接近。其使颗粒悬浮的机理是叶片直接对沉积于槽底的粒子的刮扫作用。使用这种设计必须特别注意：当突然停电致使搅拌轴停止转动并持续一段时间的情况下，固体粒子沉淀下来会不会将叶轮埋没。一旦叶轮被埋在固体粒子中，再启动搅拌器时，所受的阻力非常大，会使叶轮或减速机损坏。故这种设计只能用于固相体积分率很小的情况或固体粒子能溶解的场合。

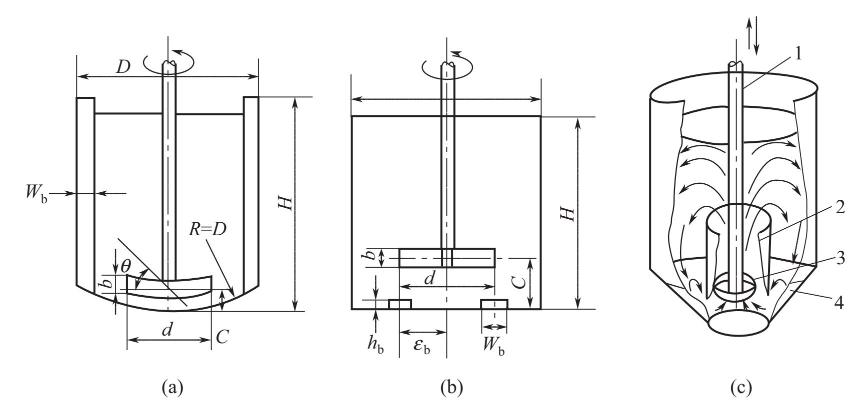


图 7-94　永田推荐的三种固-液悬浮搅拌设备

（a）壁上有挡板的圆筒形搅拌槽

$d=D/2$，$b=D/10$，$\theta=45°$，$n_p=4$，$W_b=0.1D$，$n_b=4$，$C=D/10$

（b）槽底有小挡板的圆筒形搅拌槽

$d=D/2$，$b/D=D/10$，$h_b=0.05D$，$W_b=0.1D$，$n_b=D/4$，$C=D/4$，$\varepsilon_b=d/2$

（c）上下振动型搅拌设备

1—振动轴；2—导流筒；3—有孔圆盘；4—锥底

一旦叶轮被沉积的固体粒子堆埋，不能再启动时，通常要用液体或压缩空气或喷枪使叶轮周围的物料松动后才能启动。对于操作高浓度淤浆液且固体粒子密度较大的场合（如操作矿砂形成的高含固量淤浆），有必要在搅拌设备上预先安装再启动的辅助装置。

图 7-94(b) 中使用的是 4 直叶涡轮，由于槽中未设挡板，能产生强的切向流，切向流在槽底碰撞小挡板后转变成强的上升流，能有效地使颗粒悬浮，是一种优良的设计，且叶轮离槽底高度 C 达 $D/4$，当固相体积分离 ϕ_V 不是很大时，即使搅拌轴停止转动，叶轮被埋入颗粒中的可能较小。

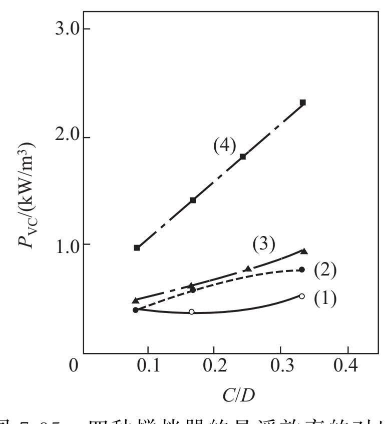


图 7-95　四种搅拌器的悬浮效率的对比
(1) 3 叶推进式叶轮；(2) 4 叶斜叶涡轮；
(3) 6 叶斜叶涡轮；(4) 6 直叶涡轮
槽径 1m，石英砂-水体系，
$d_{50}=0.29$mm，$\phi_V=6.1\%$

图 7-94(c) 的上下振动型搅拌机确是高效的固-液悬浮设备，然而其有传动机构复杂的缺点，且搅拌器上下往复噪声很大。显然，这种搅拌设备对于固-液悬浮操作虽是高效的，但不宜用作聚合反应器。

虽然径向流叶轮和轴向流叶轮都大量用于固-液悬浮操作，究竟以何种叶轮悬浮效率为高呢？Chudacek 曾以完全离底作为判据对比了径向流搅拌器和轴向流搅拌器的悬浮效果，结果如图 7-95 所示。由图可见，在所用的四种搅拌器中，以 N_p/N_{qd} 值最低的船舶推进式叶轮的悬浮效率最高。由此可以认为控制固-液悬浮过程的是流速而不是剪切率。由此 20 世纪 80 年代以后，对于固-液悬浮操作，大多使用轴向流叶轮。但若固体相对质量分数大于 50%或黏度很高，则船舶推进式叶轮不适用。

对于完全离底悬浮，只需使用一层叶轮。而对于均匀悬浮，则必须使用多层叶轮。当使用多层搅拌叶轮时，临界悬浮转速 N_c 仍由最下层的叶轮所决定。

近年来，国外开发了一系列高效轴向流叶轮，它们非常适合于固-液悬浮操作。这些叶轮的叶片都有变叶宽和变倾角的特点，典型的如 7.3.2 节中所述的 A310 叶轮和 HPM 叶轮，据称这些叶轮和45°折叶涡轮相比，达到同样悬浮效果可节能 50%。20 世纪 90 年代初日本开发的最大叶片式搅拌器，也具有很好的固-液悬浮能力。

对于纤维状物料，有资料谈到用弯曲叶涡轮比较适宜。但对于长纤维，弯曲叶涡轮也不能解决问题，纤维会在搅拌轴上越缠越多，最终无法操作。对于长纤维最好的办法是使用如图 7-96 所示的往复式搅拌机，它使用了如图 7-97 的特殊传动机构，使其搅拌叶轮不进行回转，而在90°范围内进行左右摆动。往复式搅拌机在腈纶废丝的溶解回收中获得很好的效果。这与洗衣机使用往复式波轮防止衣服在洗涤过程中产生缠绕的原理是一样的。

一些传统的轴向流和径向流叶轮的 N_p 和 N_{qd} 已在前有所介绍过。关于新型的轴向流叶轮，据 Shaw 的数据，A310 叶轮的 N_p 为 0.30，N_{qd} 为 0.56，故 N_p/N_{qd} 为 0.536；HPM 叶轮有多种变形，其 N_p 为 0.26～0.46，N_{qd} 为 0.41～0.66。

(2) 桨径与槽径之比

永田研究了桨径与槽径之比对悬浮效率的影响，若液体黏度不大，并采用涡轮式或桨式叶轮时，推荐最佳桨径如下：

平底圆筒形槽　　　　　　　$d=0.45\sim0.5D$

碟形底或椭圆底槽　　　　　　　　$d=0.4D$

半球形底槽　　　　　　　　　　　$d=0.35D$

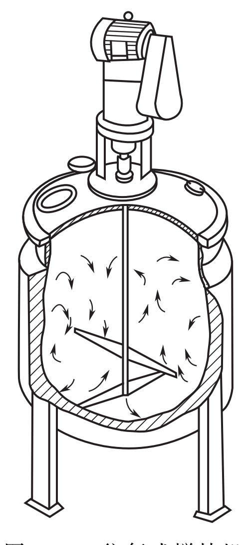


图 7-96　往复式搅拌机

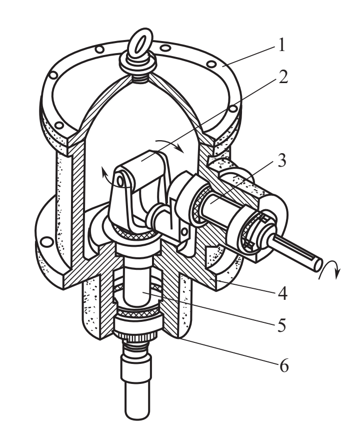


图 7-97　往复式搅拌机的传动机构

1—箱盖；2—传动臂；3—连杆；4—箱体；5—转轴；6—轴封

(3) 槽底形状

使用轴向流搅拌器时，在平底槽中产生的流型见图 7-98。由图可见，从搅拌器中排出的液体在形成占据槽绝大部分容积的主循环流的同时，还在主体循环流不能到达的槽底中央和槽底与槽壁的交接处产生诱导循环流。诱导循环流的流速很低，故在这两个部位易产生固体粒子的沉积。为消除这些沉积物必须大幅地增加输入功率，以使诱导循环流的流速达到能使粒子流态化的程度。

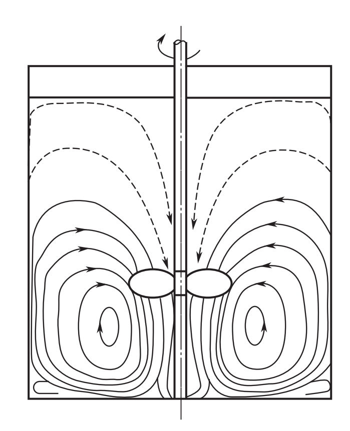


图 7-98　平底槽中的流型

图 7-98 平底槽中的流型还表明对于平底槽，若使用完全离底悬浮作判据进行放大，则随槽尺寸不同所用的放大准则也不同，其根本原因是主循环流和诱导循环流的关系随槽的尺寸而变。为了节能和易于放大，近年来有人对槽底形状与悬浮效率的关系作了一系列研究。

有人提出采用图 7-99 那样的复曲面槽底（PB）以消除所有的死角。当搅拌强度不够，有部分固体粒子沉积于槽底时，沉积物就形成这样的复曲面。这种槽底制作困难，于是有人提出用形状与它相近的锥盘底（CF），见图 7-100。也有建议采用中间不设锥的盘形槽底的，这比锥盘底制造更简单，但仅能消除槽壁与槽底交接处的死角。在聚合反应器中常用碟形或椭圆形槽底，其效果应与盘形槽底相近。

Chudacek 以完全离底悬浮作判据，对比了平底（FB），复曲面底和锥盘底的悬浮效率，结果见图 7-101。当浆的离底高度为 $0.33D$，粒子为小颗粒石英砂（$d_{50}=0.116\text{mm}$）时，复曲面底和锥盘底的功耗分别为平底槽的 45% 和 67%；而当石英砂粒径增加到 $d_{50}=0.290\text{mm}$ 时，复曲面底和锥盘底的效率不相上下。

令人感到意外的是，对于粗颗粒，当用淤浆悬浮高度作为判据时，锥盘底的悬浮效率优于复曲面底，见图 7-102。Chudacek 认为要使固体粒子悬浮不仅需要一定的流速，还需要一定的速度波动。在锥盘底的槽中，流体流动时的方向转折比复曲面底的槽中要激烈，产生的速度波动大，这可能是锥盘底槽的悬浮效率在某种条件下能略大于复曲面底槽的原因。

在图 7-101 和图 7-102 中，平底槽的曲线总是比其它两者高，这表明无论用完全离底悬浮或淤浆悬浮高度作判据，平底槽都是低效的。

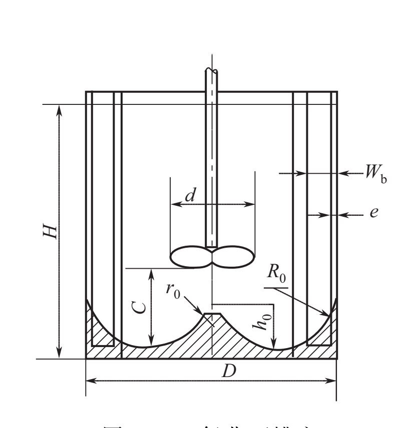


图 7-99　复曲面槽底

$H=D$，$d=0.33D$，$W_b=0.1D$，$e=0.02D$，$R_0=0.25D$，$h_0=0.15D$，$r_0=0.03D$，$C=(0.166\sim0.5)D$

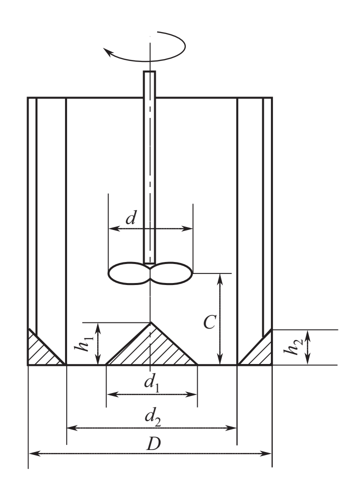


图 7-100　锥盘槽底

$d=0.33D$，$d_1=0.3D$，$d_2=0.7D$，$h_1=0.2D$，$h_2=0.15D$，$C=(0.25\sim0.5)D$

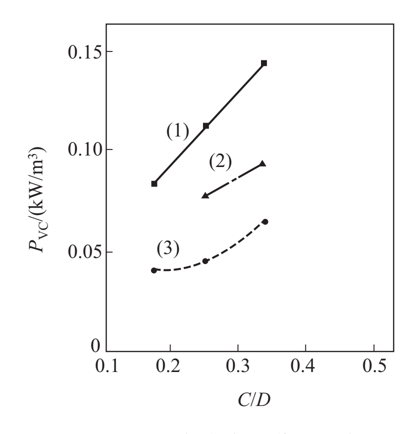


图 7-101　以完全离底作为判据各种槽底的悬浮效率

(1) 平底槽；(2) 锥盘底槽；(3) 复曲面底槽

石英砂-水体系，$d_{50}=0.116$mm，$\phi_V=12.2\%$

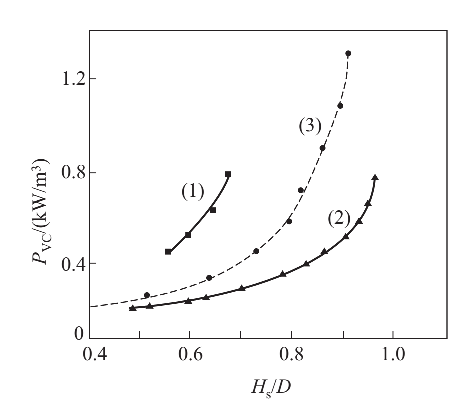


图 7-102　以淤浆悬浮高度 H_s 作为判据对比各种槽底的悬浮效率

(1) 平底槽；(2) 锥盘底槽；(3) 复曲面底槽

石英砂-水体系，$d_{50}=0.290$mm，$\phi_V=6.1\%$

(4) 叶轮的离底高度

如图 7-101 所示，使用完全离底悬浮作为判据时，桨与槽底之间的间隙越小越省能。由于槽底几何形状的限制，对复曲面底和锥盘底来说，最小桨高分别为 $0.167D$ 和 $0.250D$。船舶推进式叶轮的最低安装高度为 $0.166D$，若间隙小于此值，则由于槽底的节流作用，悬浮效率降低。然而对于 4 叶或 6 叶斜桨，间隙降至 $0.083D$ 仍未发现有悬浮效率降低的现象，可能是

这种叶轮的排液范围宽，槽底无明显的阻碍作用。如前述，固含量高时叶轮不能装得太低，除非有再启动措施。还以淤浆悬浮高度作判据对比了间隙为 0.30D 和 0.25D 时推进式叶轮的悬浮效率，发现无论粒子浓度高低，均以间隙为 0.25D 时效率高。这可能是由于搅拌器装得较低时，叶轮产生的向下流在槽底转折后再形成的向上流较强，于是能产生较高的淤浆悬浮高度。

（5）挡板和导流筒

为避免形成固体回转部并使周向流变成有利于固-液悬浮的轴向流，槽中一般要设置挡板。大多采用四块宽度为槽径的$^1/_{12}$～$^1/_{10}$的平挡板。为避免在挡板后形成死角，通常使挡板离槽壁安装，其间隙为槽径的$^1/_{50}$～$^1/_{20}$。当固相分率高时，流体会呈假塑性，且黏度增大，此时要考虑使用窄的挡板，并用更大的间隙。

通常，使用导流筒后，N_c 减小，然而必须注意导流筒的大小和安装位置。例如，若导流筒装得太低，则叶轮的排出流受到限制，将使临界悬浮能耗增大。理想的安置是使导流筒中心的截面积、导流筒与槽壁间的环隙截面积、导流筒底端与槽底之间的流通面积和导流筒顶端与液面之间的流通面积都相等。

Ⅲ. 临界转速

（1）完全离底的临界转速

对于固-液体系，对于完全离底悬浮的研究较多，有不少临界转速的关联式发表。1980 年 Bohnet 和 Nismak 做了一件很有意义的工作，他收集了 9 个不同研究者的完全离底悬浮临界转速关联式，并用水和四种固体颗粒（直径为 1150μm 的聚苯乙烯、200μm 的玻璃、100μm 的黄铜和 700μm 的玻璃）对固-液悬浮临界转速进行实验验证，结果发现所有计算式中还是以最早发表的、以式(7-223) 所示的 Zwietering 关联式最精确，除了 700μm 的玻璃珠误差达 33% 以外，对其余三种物料的临界转速估算值与实测值的误差均小于 7%。

Zwietering 完全离底悬浮临界转速关联式可改写为

$$N_c = Kd^{-0.85}\nu^{0.1}d_p^{0.2}\left|g\ \frac{\rho_p-\rho}{\rho}\right|^{0.45}\left|100\times\frac{\rho_p\phi_V}{\rho(1-\phi_V)}\right|^{0.13} \tag{7-223}$$

$$= Kd^{-0.85}\nu^{0.1}d_p^{0.2}\left|g\ \frac{\rho_p-\rho}{\rho}\right|^{0.45}X^{0.13}$$

式中 d——桨径，m；

d_p——固体粒子的直径，m；

g——重力加速度，m/s^2；

K——方程式常数；

ν——液体的运动黏度，m^2/s；

ρ——液体的密度，kg/m^3；

ϕ_V——固体体积分数；

ρ_p——固体粒子的密度，kg/m^3；

N_c——临界转速，1/s。

上式中，K 随搅拌槽的构型而变，实验所用叶轮的型式有如图 7-103 所示的五种，其 N_p 和 K 值如表 7-42 所示。

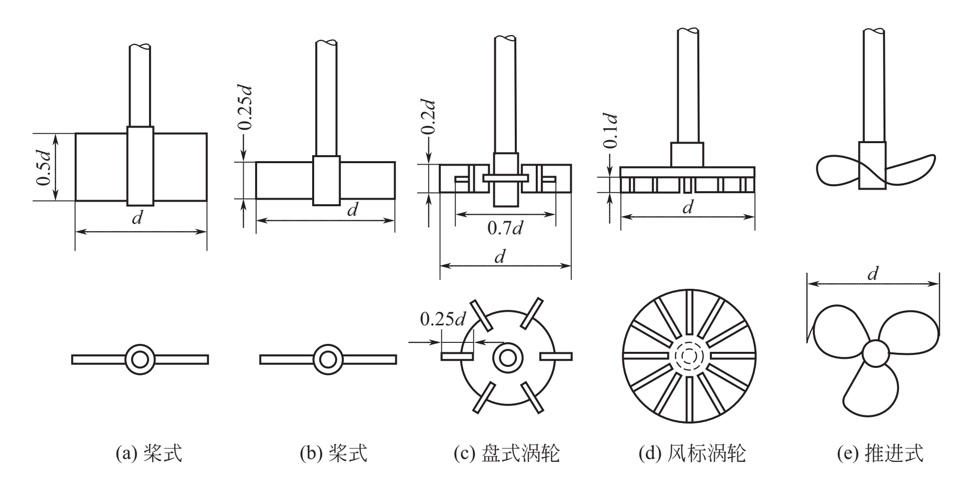


图 7-103　式(7-223) 中的 5 种叶轮型式

表 7-42　图 7-103 中 5 种叶轮的 N_p、K 和悬浮效率的比较（有挡板）

项目	桨式 $b/d=0.5$	桨式 $b/d=0.25$	6 叶盘式涡轮	风标式涡轮	推进式
N_p	5.9	2.5	6.2	4.6	0.5
C/D	K				
1/2	$1.7(D/d)^{1.37}$	$2.3(D/d)^{1.42}$		$1.55(D/d)^{1.60}$	
1/2.5					$3.19(D/d)^{0.80}$
1/4	$1.52(D/d)^{1.25}$	$2.05(D/d)^{1.25}$		$1.50(D/d)^{1.58}$	$2.57(D/d)^{0.86}$
1/6				$1.52(D/d)^{1.50}$	
1/7	$1.45(D/d)^{1.24}$	$1.70(D/d)^{1.27}$			
1/10		$1.40(D/d)^{1.30}$			
1/20		$1.05(D/d)^{1.42}$			
1/7～1/2			$1.50(D/d)^{1.53}$		
槽径一定，且 $d/D=1/3$，$C/D=1/4$ 时的 $P_c/P_{c,P}$	10	9	18	16.5	1.0
最优化配置	$d/D=2/3$ $C/D=1/7$		$d/D=1/2$ $C/D=1/6$	$d/D=2/3$ $C/D=1/6$	$d/D=1/3$ $C/D=1/4$
$P_c/P_{c,P}$	2.7		5.6	2.7	1.0

注：d 为桨径，m；D 为槽径，m；C 为桨离槽底的距离，m；P_c 为 N_c 下的搅拌功率，W；$P_{c,P}$为推进式叶轮的 P_c。

由式(7-223) 可知，对于几何相似的搅拌槽，以完全离底悬浮为判据的放大准则为

$$N_c D^{0.85}=\text{const} \tag{7-224}$$

$$P_{Vc} D^{0.55}=\text{const} \tag{7-225}$$

式中　P_{Vc}——在临界悬浮转速下的单位体积搅拌功率，W。

由表 7-42 可见，系数 K 与 D/d 有如下关系：

$$K \propto (D/d)^{\alpha} \tag{7-226}$$

对于推进式叶轮，α 为 0.80～0.86（平均值为 0.83)，对于 6 叶盘式涡轮 α 为 1.53。因此，由式(7-224) 可得

$$N_c \propto Kd^{-0.85} \propto D\alpha d^{-(0.85+\alpha)} \tag{7-227}$$

若槽的大小一定，则

$$N_c \propto d^{-(0.85+\alpha)} \tag{7-228}$$

这时的搅拌功率为

$$P_c \propto N_c^3 \alpha^5 \propto \alpha^{2.45-3\alpha} \tag{7-229}$$

这样，对于盘式涡轮 $P_c \propto d^{-2.14}$；对于推进式叶轮，$P_c \propto d^{-0.04}$。故在搅拌槽的尺寸一定的场合，若使用盘式涡轮，则叶轮的直径越大，达到完全离底悬浮所需搅拌功耗 P_c 越小；而使用推进式叶轮时，虽然 P_c 也随叶轮直径的增大而减小，然而由于 d 的幂的绝对值小，故影响不大。而上述结论对大桨径叶轮（$d/D \geqslant 0.5$）安装在槽底附近（$c/D \leqslant 0.17$）的场合并不适用。

当搅拌槽的大小一定，叶轮的大小和安装位置也一定，则

$$P_c \propto N_p N_c{}^3 \alpha^5 \propto N_p K^3 \alpha^{2.45} \tag{7-230}$$

若用最一般的配置，即 $d/D=1/3$，$C/D=1/4$，则如表 7-42 所示，各种叶轮中以推进式叶轮所需临界悬浮功耗 P_c 最小；即使在各种叶轮的最优化配置下进行对比，其结论也相同，只是功耗的差别不如前者那样大。

虽然一般来说，对于完全离底悬浮，用大直径的叶轮总是省能量的，然而大直径叶轮的制作成本要高，这不仅是大直径叶轮本身的制造成本高于小直径叶轮，还由于在同样功耗时，大直径叶轮所需转速低，因而搅拌轴上所受的扭矩比小直径叶轮高得多，致使搅拌轴和减速箱的尺寸都要增大。因此必须在运转费和设备成本费之间作出妥协。Oldshue 指出对于完全离底悬浮，料液高度与槽径之比 H/D 最好为 0.6～0.7，当 H/D 接近 1.0 时则要考虑用双层叶轮，深型槽总是比浅槽消耗更多的功率，这是因为只有下层叶轮把颗粒扬起并使其循环至上层液流中时，下层叶轮才对悬浮起作用。

(2) 完全均匀悬浮

对于完全均匀悬浮，Buurman 发现无量纲均匀段高度 Z 是修正的 Fr 数的函数，即

$$\frac{Z}{D}=f\left[\frac{\rho N^2 d}{g\Delta\rho d_p}\left(\frac{d_p}{d}\right)^{0.45}\right] \tag{7-231}$$

由于不可能达到真正的均匀悬浮，故上式中的 Z 必须小于或等于 90%液高。而对于 Z/D 等于 0.9、H/D 等于 1 的情况，上式变成

$$\frac{\rho N^2 d}{g\Delta\rho d_p}\left(\frac{d_p}{d}\right)^{0.45} \geqslant 20 \tag{7-232}$$

按上式，放大准则为

$$N^2 d^{1.55}=\text{const} \text{ 或 } N \propto N^{-0.775} \tag{7-233}$$

对于连续操作的搅拌槽，没有理由要使全槽的成分与进料和出料的成分完全一样，即没有必要达到均匀悬浮，唯一的要求是使排出口处的料液成分与进料相同，而槽中其余部分可以与进料液流的成分有很大的不同。若一味追求全槽均匀悬浮只会无谓地浪费功耗。图 7-104 表示在一定搅拌强度下，不同粒径的粒子在槽中分布的情况。图中出料口在槽底，也可将出料口放在槽的其它高度，这时出料的成分当然与槽底出料的情况不同。

Ⅳ. 物料性质对固-液悬浮的影响

(1) 液相黏度的影响

以往的文献中往往忽略液体黏度对悬浮效果的影响。而 Einenkel 发现液体的黏度越高，

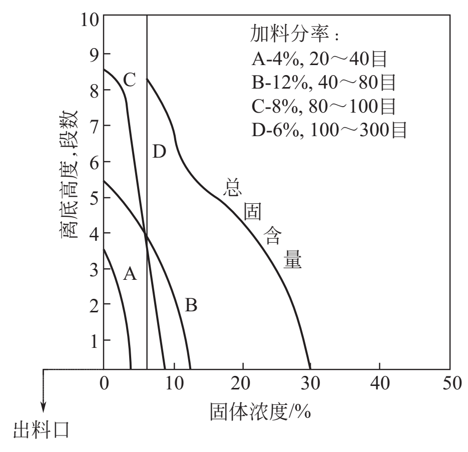


图 7-104　固体颗粒在槽中的分布

N_c 越小。进行固-液悬浮操作时，虽然以搅拌雷诺数表征的总体流动总是处于湍流状态，但在粒子周围的流动则可能有种种情况，其沉降雷诺数也可能处于层流或过渡流，此时液体的黏度就会对粒子的悬浮状况产生影响。

（2）固相分数 ϕ_V 的影响

当固相分数很低时，随固相分数的增加，N_c 上升，当固相分数达到 15%～20%时，N_c 达到极大值。随固含量进一步增加，液相中粒子的密集程度增加，而粒子在密集状态下的沉降速度 u_{SS} 等于单个粒子的沉降速度 u_S 和空隙率（$1-\phi_V$）的 4.65 次幂的积，即 $u_{SS}=u_S(1-\phi_V)^{4.65}$。因此粒子在浓悬浮液中沉降得比稀悬浮液中慢。

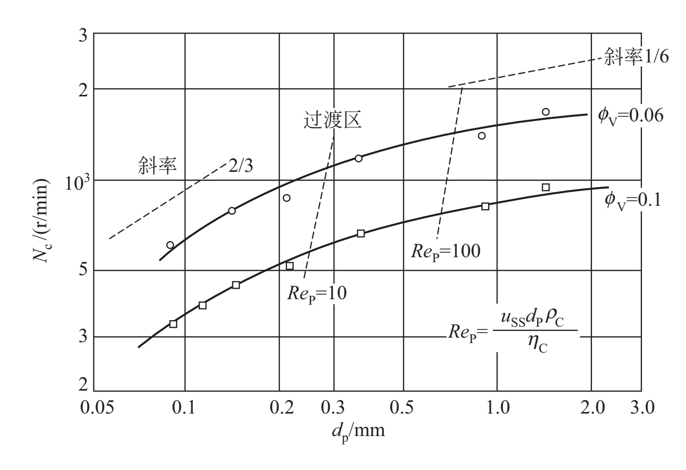


图 7-105　在一定悬浮均匀度下，粒径对搅拌转速的影响

（3）粒子大小的影响

粒子的大小对固-液悬浮过程有重要的影响。图 7-105 表示了在不同体积分数下，悬浮均匀度为 $\sigma^2=0.5$ 时，搅拌转速与粒径的关系。由图可见，在小粒径范围，即粒子处于层流域，转速与粒径的 2/3 次幂成正比；当粒径增加一个数量级，在经过一段过渡域之后，则转速正比于粒径的 1/6 次幂。这可用粒子的沉降行为来解释，对于非常小的粒子，$u_{SS}\propto d_p^2$，然而在湍流状态 $u_{SS}\propto d_p^{0.5}$。

综上所述，物料性质对固-液悬浮过程的影响可归结为在密集状态下粒子在未搅拌介质中的沉降速度 u_{SS} 的影响。

（4）固-液悬浮搅拌槽的放大

关于固-液悬浮搅拌设备的放大，Einenkel

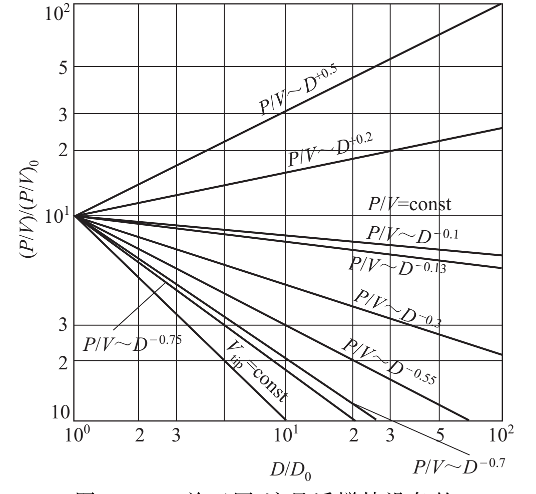


图 7-106　关于固-液悬浮搅拌设备的放大的十个不同准则

曾作过归纳，发现有关的几何相似放大准则竟有10个之多，见图7-106。由图可见，若用单位体积搅拌功率 P_V 与槽径 D^x 的正比关系表示，则 x 有：＋0.5、＋0.2、0、－0.1、－0.13、－0.3、－0.55、－0.7、－0.75 和－1。若临界转速 N_c 比例于 D^y，则 $x=2+3y$。如 Zweitering 式中，$y=-0.85$,则 $x=2+[3(-0.85)]=-0.55$。对于均匀悬浮，y 可取－0.775，对于完全离底悬浮，y 可取－0.85。

要注意的是对于大型搅拌设备，x 或 y 值的值稍有差别，计算所需搅拌功率会相差很大。

7.3.6.2　液-液分散

进行液-液分散时总有一个液相的密度较大，称之为重相，另一相则为轻相。绝大多数的场合是轻相分散在重相中，例如油分散在水中，然而在一定的条件下也能使重相分散在轻相中。

通常，液-液分散的目的如下：① 通过液-液分散使相界面增加；② 使分散相液滴外部的扩散膜阻力减小；③ 使分散相液滴反复进行分裂和凝并从而促进分散相液滴间的传质。

对于液-液分散，最令人关心的往往是分散相的平均滴径、滴径分布和两相的相界面积。若所用的平均滴径为体面积平均滴径 d_{32}，则比相界面积 a 与 d_{32} 有下列简单的关系

$$a=6\phi_d/d_{32} \tag{7-234}$$

式中　ϕ_d——分散相的体积分数。

随搅拌转速的增加，一个液相分散到另一个液相中去，能使分离的不互溶的液层消失的最低搅拌转速称为临界搅拌转速，并以 N_c 表示。

在乳液聚合和悬浮聚合时都要使用表面活性剂，有表面活性剂存在下的液-液分散行为与无表面活性剂时有很大不同。乳液聚合时，乳化剂形成胶束，油相单体溶胀进胶束中从而使油相深度细分化，这与仅靠机械的分散使相界面积增加有本质上的不同。另一方面，悬浮聚合时进行液-液分散的目的主要是使聚合物能与水形成低黏体系，便于聚合热的撤除，每个单体滴中进行着本体聚合，与传质没有关系。悬浮聚合时树脂的粒径与聚合初期液-液分散所获单体滴的滴径有密切联系，且随聚合的进行分散相的黏度不断增大，使液滴的凝并和再分散变得困难，从而引起系统中使液滴分裂的分裂能和使液滴凝并的内聚能之间的相对关系发生改变，滴径便发生变化。聚合转化率超过某一值时，分散相变成固相。这些复杂的问题导致液-液分散研究向更深的层次发展。

Ⅰ. 液-液搅拌设备

进行液-液分散时，如果叶轮的直径太小，则大量的轻液仍然停留在靠近槽壁的液面上；但如果叶轮直径太大，则轻液将停留在搅拌轴周围的液面而难散。对于无挡板搅拌槽，用于液-液分散最佳叶轮设计为：$d=D/3$；$b=(0.05\sim0.1)D$。这里 d 为叶轮直径，b 为叶片宽度，D 为搅拌槽内径。

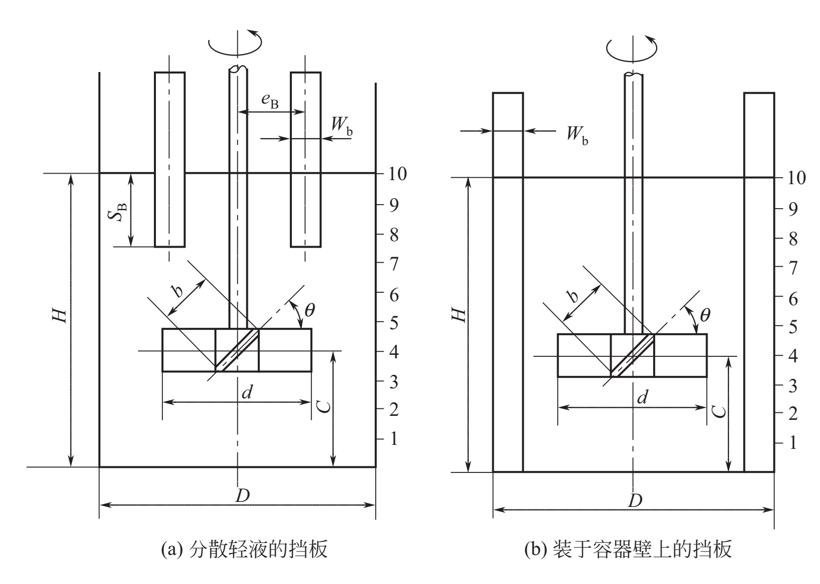
为增强液-液分散效果可使叶轮偏置，对于平底或碟形底容器，最佳偏心距 E_A 为 $d/4$。使液滴尺寸最小的偏心距 E_B 为 $d/2$。

也可在搅拌槽中设置挡板来增强液-液分散效果。永田建议用图7-107中所示的两种设置挡板的方法。两种挡板的最佳技术条件为：$S_B=d/2$；$\varepsilon_B=d/2$；$W_b=(0.07\sim0.10)D$。在有挡板搅拌槽中，用于液-液分散的最佳叶轮直径为 $d=0.4D$。

Ⅱ. 液-液分散的机理

Ali 等用高速立体摄影法观察油相在水相中的分散过程，油相的分散是在桨叶的叶端产生

的旋转着的尾涡中发生的，但油滴的分裂可按两种不同的方式进行：第一种方式称带状拉伸，即在流体的剪切下，大液滴被拉伸成带状，接着再破裂成小滴，带状拉伸产生的众多子液滴的滴径大小相差悬殊；第二种方式称湍流爆裂，一旦大油滴进入尾涡，立即粉碎而形成一团“微滴云”，湍流爆裂产生的子液滴的滴径大小相差不十分大。并发现仅在高转速、分散相黏度低时才会发生湍流爆裂，在低转速时发生带状拉伸。



(a) 分散轻液的挡板　　(b) 装于容器壁上的挡板

图 7-107　两种用于液-液分散的挡板设置法

Calabrese 用硅油-水、硅油-甲醇水溶液研究分散相体积分数很小时（此时液滴的凝并可忽略）的液-液分散，发现在恒定的搅拌状态，当分散相的黏度η_d增高时，油滴的尺寸分布变宽，此时最小油滴的尺寸变得更小，且其数量更多；同时最大油滴的尺寸变得更大，而数量变少。还发现，分散相黏度低时（$\eta_d<0.5$Pa·s），滴径为正态分布；当分散相黏度高时（$\eta_d>$5Pa·s），则滴径为对数正态分布。当分散相黏度在两者之间时（$\eta_d=1$Pa·s），滴径分布无法用一函数确切表示，见图 7-108。Calabrese 推断：在分散相黏度低时，分散方式为湍流爆裂；而分散相黏度高时则为带状拉伸；当分散相黏度在此中间状态时，湍流爆裂和带状拉伸都对油相的分散有贡献。在带状拉伸时大油滴先变形成哑铃状，进一步拉伸则使其分裂产生两个大油滴和很多个微小的油滴（图 7-109）。这就是为何带状拉伸能产生很多微小油滴和少数很大的油滴，从而使滴径分布变成对数正态分布的原因。

Calabrese 认为，液-液分散体系中的滴径分布由内聚能和分裂能的比值E_R所确定。分裂能即由湍流产生的、能使液滴破碎的能量，用E_T表示，内聚能包括表面能E_S和黏性能E_V两项。E_R表示对抗液滴破裂的相对阻力。

$$E_R=\frac{E_S+E_V}{E_T} \tag{7-235}$$

1Pa·s 硅油和水组成的体系的界面张力约为 0.045N/m，而 1Pa·s 硅油与甲醇组成的体系的界面张力约为 0.001N/m。研究发现后者的滴径分布与前者有根本不同，而与黏度小于 0.5Pa·s 的硅油与水组成的体系（硅油黏度的变化对界面张力的影响不大）的滴径分布类似，这间接证实了上述滴径分布与E_R的关系，即表面能和黏性能是加和关系，黏度的降低可替代表面张力的降低。

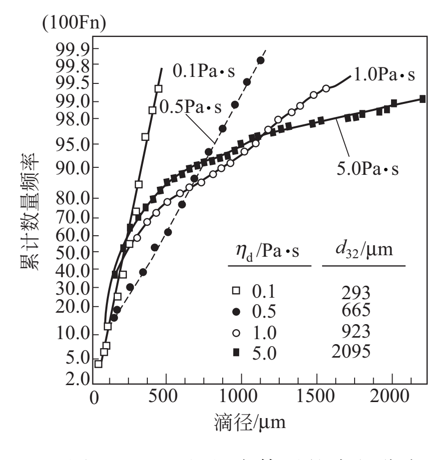


图 7-108　硅油-水体系的滴径分布

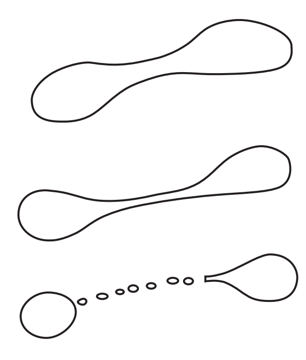


图 7-109　带状拉伸模型

对于低分散相体积分数的情况，认为分散相的液滴之间彼此是远离的，且除了少量分散相在连续相中占有一定空间外，分散相的存在对连续相没有影响，此时分散相的凝并可忽略。分散相液滴受到两类能量的作用：一类是湍流传递给它的分裂能 E_T，这部分能量相当于连续相湍流原本可以耗散在被液滴所占那部分体积中的能量；另一类是内聚能，它包括液滴具有的表面能 E_S 和黏性能 E_V，设液滴的直径为 d_L，则液滴的体积和表面积分别为（1/6）πd_L^3 和 πd_L^2，于是

$$E_T=(1/6)\pi d_L^3\tau_c \tag{7-236}$$

$$E_S=\pi d_L^2\sigma \tag{7-237}$$

$$E_V=(1/6)\pi d_L^3\tau_d \tag{7-238}$$

式中　τ_c——单位体积连续相所具有的湍流能或作用到液滴单位表面积上的力，N/m^2；

τ_d——单位体积分散相中的黏性能或液滴中的黏性应力，N/m^2；

σ——界面张力，N/m。

当分裂能等于内聚能时产生最大稳定液滴 d_{max}，即

$$E_T=E_S+E_V(d_L=d_{max}) \tag{7-239}$$

Calabrese 导出当 $E_S \gg E_V$ 时

$$d_{max}=C_1\frac{\sigma^{3/5}}{\rho_c^{3/5}\bar{\varepsilon}^{2/5}} \tag{7-240}$$

式中　C_1——比例系数；

$\bar{\varepsilon}$——全槽平均单位质量能量耗散，W/kg；

ρ_c——连续相密度，kg/m^3；

σ——界面张力，N/m。

Brown 等指出，d_{max} 近似与 d_{32} 成正比，设 C_2 为比例系数，即

$$D_{max}=C_2 d_{32} \tag{7-241}$$

对于有挡板搅拌槽，且 Re 大于 10^4，$\bar{\varepsilon}$ 与 N^3d^2 成正比，且叶轮区的局部能量耗散 ε 与全槽平均能量耗散 $\bar{\varepsilon}$ 成比例，即

$$\varepsilon=C_3\bar{\varepsilon}=C_4N^3d^2 \tag{7-242}$$

将式(7-242) 和式(7-241) 代入式(7-240)，则可得

$$\frac{d_{32}}{d}=AWe^{-3/5}(E_S \gg E_V) \tag{7-243}$$

$$We=\rho_c N^2 d^3/\sigma \tag{7-244}$$

式(7-243)是关于低黏分散相在无凝并状态下进行液-液分散时计算体面积平均滴径 d_{32} 的公式，曾被许多学者推导过并得以实验证实。We 称韦伯数，它是表示惯性力与表面张力之比的一个无量纲数，常用于液-液分散研究中。

在实际的液-液分散体系中，如乳液聚合和悬浮聚合时，分散相体积分率可达 40%以上，这种情况下液滴的分散和凝并同时进行。

Coulaloglou 等提出了液-液分散的双区模型，认为槽内有两个区，在此两区中宏观的和微观的流动特性是明显不同的。在叶轮附近进行高速的能量耗散并具有高强度的湍流，这称之为叶轮区；在远离叶轮的部分，能量耗散速率和湍流强度均低，称之为循环区。通常认为液滴在叶轮区进行分裂而在循环区进行凝并。其实分散相体积分数高时，在叶轮区也会进行凝并。

液滴之间由于湍流而冲撞接触，以后再通过扩散使两个液滴凝并成一个。若两个液滴凝并之前有外力使之分开，则这两个液滴虽经碰撞接触但未合并。因此增加湍流强度一方面有增加冲撞频率的作用，同时又有使接触着的两个液滴分离的作用。

液滴越小越易凝并，故系统中必有一个能稳定存在的最小滴径 d_{min}，在此滴径下凝并能等于使液滴分离的湍流动能。

设 F 为两个液滴之间的相互作用力参数，则对于两个直径为 d_{min} 的液滴的凝并能 E_A 为

$$E_A=Fd_{min} \tag{7-245}$$

另一方面，由哥尔莫格洛夫局部各向同性湍流理论可推导出直径为 d_{min} 的流液滴所受的湍流动能 E_D 为

$$E_D=\text{const}\cdot d_{min}^3(\varepsilon^{2/3}d_{min}^{2/3}\rho_c) \tag{7-246}$$

使 $E_A=E_D$，则可解得 d_{min}

$$d_{min}=\text{const}\cdot F^{3/8}\rho_c^{-3/8}\varepsilon^{-1/4} \tag{7-247}$$

当液滴很大且搅拌强度较弱，则由两相的比重差，分散相的液滴会从连续相中浮起来或沉下去，从而造成相分离。能保持悬浮的最大液滴的滴径 d_{set} 随搅拌速度增加而增加。d_{set} 的关联式为

$$d_{set}=\text{const}\cdot\varepsilon^2\left(\frac{\rho_c}{\rho_d-\rho_c}\right)^3 f(\phi^*)/g^3 \tag{7-248}$$

式中，ϕ^* 为分散相对连续相的体积比。

将式(7-242)分别代入式(7-240)、式(7-247)和式(7-248)则可得到

$$d_{max}=\text{const}\cdot N^{-6/5}d^{-4/5}\rho_c^{-3/5}\sigma^{3/5} \tag{7-249}$$

$$d_{min}=\text{const}\cdot F^{3/8}\rho_c^{-3/8}N^{-3/4}d^{-1/2} \tag{7-250}$$

$$d_{set}=\text{const}\cdot N^6 d^4\left(\frac{\rho_c}{\rho_d-\rho_c}\right)^3 f(\phi^*)/g^3 \tag{7-251}$$

Shinnar 将描述液滴的分裂、凝并和悬浮的这三个方程式作成液-液分散操作状态图，见图 7-110。

图 7-110 中，BC 线的右侧是分裂区，AB 线的下方是凝并区，AC 线的左侧是悬浮区，落

在此三个区内的液滴都是不稳定的，将相应地发生分裂、凝并、相分离。三角形 ABC（阴影部分）称为稳定三角区，悬浮聚合时要将操作状态控制在此三角区内，以保持聚合过程中液滴的稳定。在 b_1Bb_2 所包围的三角形区域内，液滴的分裂和凝并将频频发生，故对于希望通过液滴之间反复分裂和凝并来提高传质速度的场合，应使操作点落在这个三角区内。

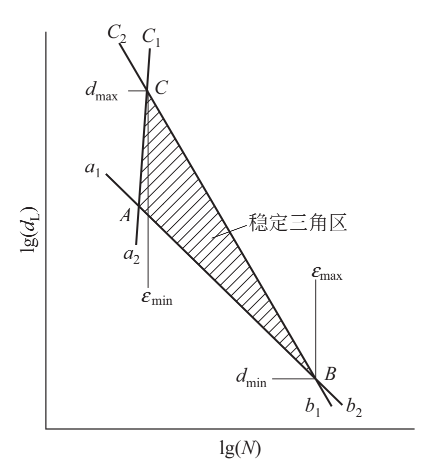


图 7-110　液滴分裂、凝并和悬浮的理论关系

Ⅲ. 液-液分散的实验研究结果

(1) 临界转速

对于轻相分散于重相的情况，在靠近搅拌轴以及靠近槽壁的两部分液面处，往往会残留一些未被分散的轻相，为了使这些少量的轻相得以完全分散，要使搅拌速增加 25%～100%。重相分散于轻相的场合亦如此。这会导致 N_c 的测量值很分散。因此 Skelland 采用与 Zwietering 定义固-液分散临界转速相类似的方法来定义液-液分散临界转速。即把只剩下少量非静止状态的、未完全分散的分散相时的转速定义为 N_c。据 Skelland 的实践，用此 N_c 的定义后，N_c 的测量偏差小于 8.8%。

永田对于无挡板搅拌槽，使用 4 叶直叶涡轮，且 $d/D=1/3$，$d/D=0.06$ 的场合，永田求得的 N_c 关联式为

$$N_c=Kd^{-2/3}\left(\frac{\eta_c}{\rho_c}\right)^{1/9}\left(\frac{\rho_c-\rho_d}{\rho_c}\right)^{0.26} \tag{7-252}$$

式中　d——桨径，m；

N_c——临界转速，r/s；

ρ_c——连续相密度，kg/m³；

η_c——连续相黏度，Pa・s。

当叶轮安装在槽中心时，$K=6.01$；当叶轮偏心安装时，$K=4.88$。

Skelland 在平底、有挡板搅拌槽中，且液深 H 等于槽径 D 的情况下，用船舶推进式、6 叶45°折叶式、6 叶直叶涡轮式和 6 叶曲叶涡轮式四种叶轮以四种不同的安装方式研究五种油相与等体积的水构成的液-液体系的分散效果，得到如下的 N_c 关联式

$$N_c=C_0d^{\alpha_0}\eta_c^{1/9}\eta_d^{-1/9}\sigma^{0.3}\Delta\rho^{0.25} \tag{7-253}$$

上式也可用无量纲式表示

$$\frac{d^{0.5}N_c}{g^{0.5}}=C_1\left(\frac{D}{d}\right)^{\alpha_1}\left(\frac{\eta_c}{\eta_d}\right)^{1/9}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0.25}\left(\frac{\sigma}{d^2\rho_c g}\right)^{0.3} \tag{7-254}$$

式中，η_d、σ、$\Delta\rho$ 和 g 分别为分散相黏度、表面张力、密度差和重力加速度，其余符号同式(7-252)。上两式中的常数 C_0、C_1、α_0、和 α_1 见表 7-43。表中的安装方式号的意义为：1、5、9、13 表示单层桨安装在重相的中部，即 $H/4$ 处；2、6、10、14 表示单层桨安装在轻相中部，即 $3H/4$ 处；3、7、11、15 表示单层桨安装在两相的界面上，即 $H/2$ 处；4、8、12、16 表示双层桨，其中一个桨装在轻相中部，另一个桨装在重相中部，即分别装在 $H/4$ 和 $3H/4$ 处。表中的 * 号表示尚未达到临界转速液体就大量飞溅，故无法求得 N_c。用上两式预测临界转速的平均偏差小于 10.62%。

表 7-43　式（7-253）、式（7-254）中的常数

安装方式号	C_0	α_0	C_1	α_1
推进式				
1	0.3481	−1.383	15.32	0.2827
2	0.1519	−1.654	9.968	0.5536
3	0.2934	−1.493	15.31	0.3933
4	0.0447	−2.023	5.241	0.9232
45°折叶涡轮				
5	0.04738	−2.151	6.823	1.0512
6	0.06325	−1.919	6.204	0.8188
7	0.00915	−2.690	2.987	1.5901
8	0.03119	−1.974	3.355	0.8737
直叶涡轮				
9	0.00910	−2.725	3.178	1.6247
10	*	*	*	*
11	0.03665	−1.981	3.996	0.8810
12	*	*	*	*
曲叶涡轮				
13	0.01329	−2.562	3.611	1.4624
14	*	*	*	*
15	0.04823	−1.901	4.715	0.8006
16	0.06675	−1.640	4.293	0.5401

注：叶轮的 $d/D=0.3\sim0.5$，三种涡轮式叶轮的叶宽 $b=\frac{d}{8}$，槽内有平挡板四块，挡板宽 $W_b=0.089D$。

实验结果表明，对于单层桨或双层桨其临界转速 N_c 均按下列顺序增加：

直叶涡轮式—曲叶涡轮式—折叶式—船舶推进式

由于这四种叶轮的功率数也按此顺序减小，故在缺少功率数的数据时，不能立即判断哪种叶轮的临界分散功耗最小。Skelland 对这四种叶轮的评价是：与轴向流叶轮相比，径向流叶轮能在较低的转速下使液-液分散完全，且所得液滴的滴径较小。

（2）平均滴径和滴径分布

分裂和凝并同时发生情况下，平均滴径的关联式一般采取如下形式：

$$\frac{d_{32}}{d}=A(1+B\phi_d)We^{-0.6} \tag{7-255}$$

文献中，A 值的范围为 0.047～0.081，B 值的范围为 2.5～9.0。下面介绍几个分散相体积分数大于 0.3 的关联式。

Brown 和 Pitt 式

$$\frac{d_{32}}{d}=0.051(1+3.14\phi_d)We^{-0.6} \tag{7-256}$$

Mlynek 和 Resnik 式

$$\frac{d_{32}}{d}=0.058(1+5.4\phi_d)We^{-0.6} \tag{7-257}$$

Bouyatiotis 和 Thornton 式

$$\frac{d_{32}}{d_{32}^0}=1.18\phi_d\left(\frac{\sigma^2}{d_{32}^0\eta_c^2 g}\right)\left(\frac{\eta_c^4 g}{\Delta\rho\sigma^3}\right)^{0.62}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0.05} \tag{7-258}$$

$$\frac{(d_{32}^0)^3\rho_c^2 g}{\eta_c}=29.0\left(\frac{P_V^3}{\rho_c^2\eta_c g^4}\right)^{-0.32}\left(\frac{\rho_c\sigma^3}{\eta_c^4 g}\right)^{0.14}$$

式中，d_{32}^0为分散相体积分数等于零时的平均滴径；P_V是单位体积搅拌功率。韩杰式

$$d_{32}=0.132e^{1.79\phi_d}(N^3d^2)^{-0.33}\left(\frac{d}{D}\right)^{-0.35}\quad mm \tag{7-259}$$

式中，d 和 D 的单位为 m，N 为 r/s。上面四式的实验条件见表 7-44。

表 7-44　四个关联式的实验条件

研究者	叶轮形式	ϕ_d	ρ_d /(kg/m³)	η_d /mPa·s	σ /(10³N/m)	d/D	操作方式
Brown	盘式涡轮	0.05～0.3	783～838	0.59～3.30	1.9～5.0	0.339	分批
Mlynek	盘式涡轮	0.025～0.34	1055		41	0.339	分批
Bouyatiotis	6 直叶涡轮	0.2～0.5	691～905	0.486～0.747	8.5～34	0.35	分批，连续
韩杰	6 直叶涡轮	0.1～0.5	1250	0.85	27.1	0.25～0.67	分批

Bouyatioti 等的公式是 Perry 的化学工程师手册第 6 版中推荐用于计算有挡板搅拌槽中液-液分散时的平均滴径的公式。然而该手册强调指出，用不同研究者发表的关联式计算出来的结果往往会有相当大的差别。例如对于物系、搅拌槽结构和操作状态完全相同的情况由该式算得的 d_{32}为 1.568mm，而用其他研究者（Calderbank、Kafarov 和 Rushton）的关联式算得的 d_{32} 分别为 1.075mm、2.814mm 和 0.879mm，其中最大值为最小值的 320%。

Ⅳ. 有表面活性剂存在下的液-液分散

表面活性剂的存在，阻碍了液滴的凝并，且能改变两液相的界面张力，在考虑了界面张力的改变后，液滴分裂的规律还是与无表面活性剂时相同的。因此有表面活性剂存在下平均滴径的关联式仍能采取式(7-255) 的形式，只是式中 B 的数值有所改变。杨利民将其研究所得 B 值与其他研究者所得的结果比较，见表 7-45。

表 7-45　式（7-255）中的系数 *B*

研究者	表面活性剂	分散相体积分数 ϕ_d	B	研究者	表面活性剂	分散相体积分数 ϕ_d	B
杨利民	0.1%PVA	0.05～0.5	1.69	J W Lee	<10⁻⁵% HMC，PVA，SDS	0.02～0.2	2.31
J C Lee	1kg/m³PVA	0.05，0.3	1.81	杨利民	无表面活性剂	0.04～0.35	2.5～9

注：PVA 为聚乙烯醇；HMC 为羟甲基纤维素；SDS 为十二烷基硫酸钠。

7.3.6.3　气-液分散

气-液分散搅拌器有通气式、自吸式和表面更新式三种。这里仅介绍通气式。通气式常用各种涡轮式搅拌器，典型的通气式气-液搅拌设备见图 7-111，由于它为许多研究者所采用，故已作为研究气-液系搅拌的标准槽型。

Ⅰ. 标准槽中的气-液分散和功耗

(1) 气-液分散状态和临界分散转速

① 表观气速和通气数。在研究气-液分散时，表观气速 V_G 和通气数 N_A 是两个十分重要的量，V_G 和 N_A 由下式表示。

$$V_G=\frac{Q_G}{A_t} \tag{7-260}$$

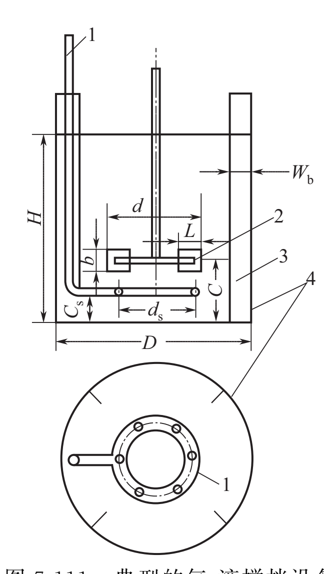


图 7-111　典型的气-液搅拌设备
1—气体分布器；2—圆盘涡轮式叶轮；3—挡板；4—搅拌槽
$H=D$，$d=D/3$，$L=0.25d$，$b=0.20d$，$C=d$，$d_s=0.67\sim0.80d$，$C_s=0.5C$，$W_b=0.1D$

$$N_A=\frac{Q_G}{Nd^3} \tag{7-261}$$

式中　A_t——搅拌槽横截面积，m^2；

V_G——表观气速，m/s；

N_A——通气数；

Q_G——通气速率，m^3/s。

涡轮式搅拌器的 V_G 一般为 0.025～0.04m/s，最大为 0.1～0.12m/s。

② 气-液分散机理。早期研究认为，搅拌槽中的气-液分散是气体直接被桨叶剪切成细小气泡而形成的。但近年的研究表明，气-液分散是受气穴控制的。

Van't 等发现，当用六直叶圆盘涡轮式叶轮把气体分散于低黏流体时，在每片桨叶的背面都有一对高速转动的漩涡，漩涡内负压较大，从叶片下部供给的气体立即被卷入漩涡，形成气体充填的空穴，称为气穴，见图 7-112。随通气和搅拌条件的不同，气穴有如图 7-113 那样的三种主要形态，即大气穴、贴附气穴和涡流气穴。其形成条件分别为

$N_A>0.017$，形成大气穴。

$N_A\approx0.01$，叶轮的叶端速度约 1.5m/s，形成贴附气穴。

$N_A\approx0.001$，形成涡流气穴。

当叶轮转速一定时，随通气速率的增加，叶轮捕捉气体的状态按如下方式推移：

a. 在六枚叶片的上端和下端形成六对涡流气穴；

b. 在六枚叶片的上端和下端形成六对贴附气穴；

c. 交替形成三个大气穴和三对贴附气穴（称为 3-3 气穴）；

d. 交替形成大小不同的两类大气穴（亦称 3-3 气穴）；

e. 通气速率进一步增加，大气穴合并，达到过载状态，即发生气泛。

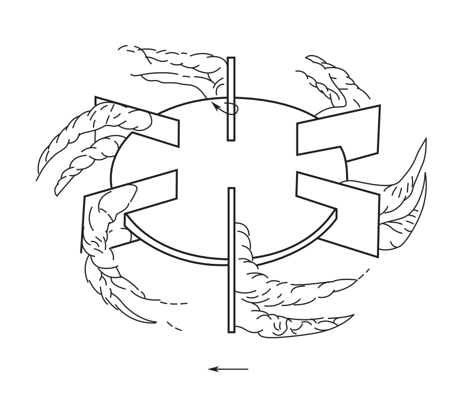


图 7-112　在叶片后气体被卷入漩涡形成气穴

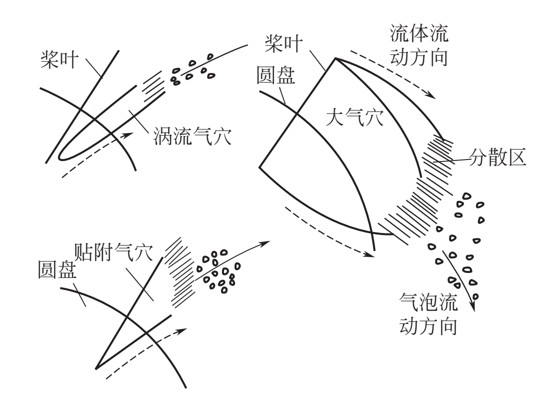


图 7-113　叶片背后的三种气穴形式

气穴理论认为，气体并不是直接被搅拌器剪碎而得到分散的。气泡的分散首先是在桨叶背面形成较为稳定的气穴，气穴在尾部破裂，形成富含小气泡的分散区，这些气泡在离心力的作

用下被甩出，并随液体的流动分散至槽内其它区域。气速过大或搅拌转速过低时，大气穴合并，整个搅拌器被气穴包裹，气体穿过搅拌器直接上升到液面，发生气泛。

③ 搅拌槽中气-液分散状态。在气-液搅拌槽中，气体以小气泡的形式分散在液体中，随搅拌器转速和通气速率的变化，分散状态发生转变。图 7-114 描述了在一定的通气速率下，搅拌器转速逐渐增大时出现的气-液分散状态的变化。气-液分散状态可分为三类。

a. 气泛状态（flooding）。此时大部分气体未得到分散，气泡很大，沿搅拌轴直接上升到液面，相当于鼓泡槽，见图 7-114(a)、(b）。

b. 载气状态（loading）。气体基本上得到分散，气泡可到达槽壁，但分布器以下分散不良，气泡仅能随液流作有限的再循环，见图 7-114(c)。该状态与气泛状态的相互转变存在一个临界转速，称为泛点转速 N_F，通常它随通气速率的增大而增大。

c. 完全分散状态（complete dispersion）。气体在全槽范围内得到良好的分散，气泡较小，往往随着液体再循环，见图 7-114(d)、(e）。此时槽内可分为三个分散区：上循环区、搅拌器区和下循环区。该状态与载气状态的转变也有一个临界转速，称完全分散转速 N_{CD}。由于载气状态的操作条件比较窄，故 N_{CD}与 N_F 差别不大，很多文献没有严格区分这两个临界转速。

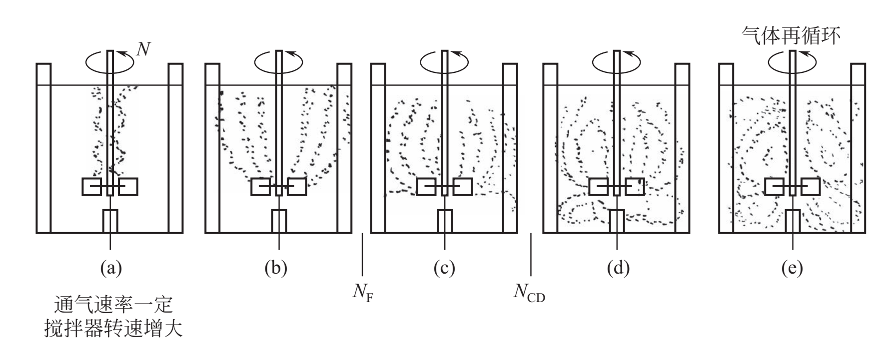


图 7-114　气-液分散状态

其实，搅拌转速一定，通气速率增加时，气-液分散状态的变化亦可用图 7-114 表示，然而其顺序与上述的相反，即随通气速率增加，分散状态由（e）变至（a)。

气泛现象是气-液混合设备的一个特征属性，往往发生在通气速率较大，搅拌器转速不高的情况下。气泛发生时，气含率和相界面都很小，严重限制了相际传质和反应速率的提高。实际生产中应把搅拌转速控制在泛点转速之上。表 7-46 中列出了一些泛点转速 N_F 的关联式。

表 7-46　泛点转速 N_F 的关联式

研究者	d/D	关联式
Westerterp	0.2～0.7	$N_F d=(A+BD/d)(g\sigma/\rho)^{0.25}$ $A=1.22$，$B=1.25$（六直叶盘式涡轮） $A=2.25$，$B=0.68$（四直叶桨式）
Smith	0.33～0.5	$N_F=0.99d^{0.5}$
Nienow	0.22～0.58	$N_F=0.322(gQ_G/d^4)^{0.33}(D/d)^{1.17}$
Waemoeskerken	0.4	$N_F=0.941(gQ_G/d^4)^{0.33}$

注：D 为槽径，m；d 为叶轮直径，m；N_F 为泛点转速，r/s；g 为重力加速度，m/s²；Q_G 为通气速率，m³/s；ρ 为液体的密度，kg/m³；σ 为表面张力，N/m。

对空气-水系统，使用圆盘涡轮式搅拌器时的气-液两相流动图见图 7-115。图中，Ⅴ和Ⅵ

具有很好的气-液分散状态，如图 7-114(d) 和（e）那样，气体在叶轮上、下部都能较均匀分散，且叶轮强劲的排出流带动气泡在槽内进行充分的再循环。然而经常遇到的是Ⅲ和Ⅳ那样的情况。由图可知，气-液两相的流动状态是由 Fr 和 N_A 所决定的。

（2）通气时的搅拌功率 P_G

① 通气下的搅拌功耗及其关联式。图 7-116 所示为通气后的搅拌功率 P_G 与通气前的搅拌功率 P_0 之比在不同搅拌转速和通气速率下的变化曲线。通入气体后，P_G 明显低于 P_0，并随气速增大而逐渐减小，但在高气速下变化趋向平缓。过去一般认为，搅拌功率的降低是由通气后搅拌叶片扫过的流体的表观密度减小引起的。近年来对气穴现象的研究发现，搅拌功率的变化与气穴行为有着密切联系。功率降低的直接原因是桨叶背面形成的气穴使搅拌器的旋转阻力减小，功率曲线的不同区段对应着不同的气穴状态。

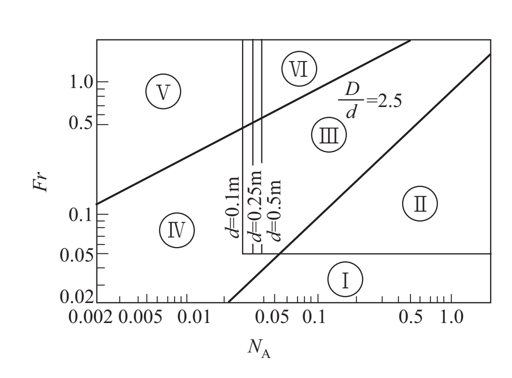


图 7-115　六叶圆盘涡轮的气-液两相流动

Ⅰ—气泡柱；Ⅱ—气泛（粗空穴）；Ⅲ—“3-3”结构；Ⅳ—涡流气穴和贴附气穴（Ⅰ～Ⅳ有有限的气泡再循环）；Ⅴ—涡流气穴和贴附气穴；Ⅵ—“3-3”结构（Ⅴ、Ⅵ已建立起充分的气泡再循环）；d—叶轮直径；D—槽径

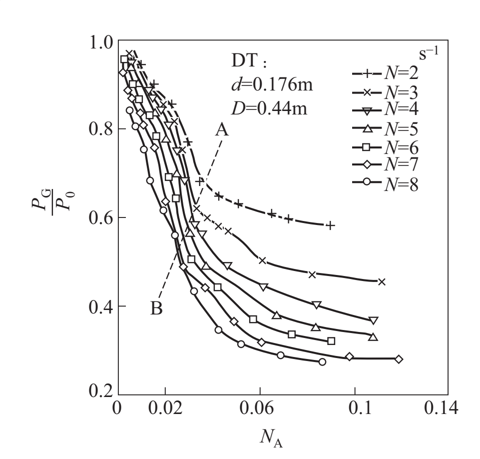


图 7-116　不同叶轮转速下的 (P_G/P_0)-N_A 曲线

Michel 最早成功地关联了 P_G 的数据，见式(7-262)。尽管该式完全是一个经验的关联式，但却能在很宽的操作参数范围内得到良好的关联。许多研究者在不同的体系中使用不同类型的搅拌器，验证了式(7-262) 对低黏体系的适用性，并指出式中的常数 C 与物系和搅拌器的类型有关。与其它关联式相比，该式简练实用，由操作条件可直接计算出 P_G。然而它存在一个固有的缺陷，即当 Q_G 很小时失去合理性（Q_G 趋近于零时，P_G 应趋近于 P_0，而按该式，则 P_G 趋近于无穷大）。其它类似的关联式也往往有同样的缺陷。

$$P_G=C\left(\frac{P_0^2 N d^3}{Q_G^{0.56}}\right)^{0.45} \tag{7-262}$$

式中　P_G——通气时的搅拌功率，W；

P_0——不通气时的搅拌功率，W。

当 $d/D=1/3$，$C=0.705$；当 $d/D=2/5$，$C=0.543$；当 $d/D=1/2$，$C=0.466$。

近年的关联式大都采用无量纲准数关联式，即

$$P_G/P_0=f(N_A,We,Fr,\cdots)$$

但是，这些关联式中各准数的指数往往存在着较大的差异。关联式的适用范围也较小。

Haghmark 用七篇文献中的数据，对各准数影响 P_G 的显著性进行统计分析，表明通气数的影响最显著，并回归得到

$$P_G/P_0=0.1(Q_G/NV)^{-0.25}(N^2d^4/gbV^{2/3})^{-0.2} \tag{7-263}$$

N_A 实际上表示了表观气速与叶端速度的比值。

$$N_A=Q_G/Nd^3=(Q_G/d^2)/(Nd)\propto V_G/Nd$$

式(7-262) 也可写成以 N_A 表示的形式

$$P_G/P_0=C(Q_G^{0.2}/P_0^{0.1})(Q_G/Nd^3)^{-0.45} \tag{7-264}$$

对低黏体系，在湍流状态下，

$$P_0=N_{P0}\rho_L N^3d^5 \tag{7-265}$$

N_{P0} 为不通气时的功率数，湍流下可看作常数；ρ_L 为液体密度。将式(7-265) 代入式(7-264)，可整理得到式(7-262) 的另一种形式

$$P_G/P_0=C^*(d/D)^{0.15}Fr^{-0.05}N_A^{-0.25} \tag{7-266}$$

上式中 N_A 的指数值与 Hughmark 所得结果完全一致，这说明式(7-262) 描述的通气数对搅拌功率的影响是合理的。

② 气体再循环对搅拌功耗的影响。Warmoskerken 等采用六直叶圆盘涡轮对通气搅拌功耗的研究表明，有两个因素影响（P_G/P_0）-N_A 曲线：大气穴尺寸和气体再循环程度。如图 7-116所示，在 AB 线的右侧，不同叶轮转速下，增大通气速率所能达到的最大气穴尺寸不同，搅拌功耗也就不同。现有的关联式大多能反映这种关系。而在大气穴形成之前（AB 线的左侧），使（P_G/P_0）-N_A 曲线分离的主要原因是气体的再循环。由分布器进入釜内的气体，一部分经循环后又返回叶轮区，使得 $Q_G+Q_R>Q_G$（Q_R 为气体的再循环流量）。

(3) 比界面积 A、持气率 Φ 和气泡平均直径 d_B

气-液分散系中的气泡大小不一，如空气-水系统中气泡大小属正态分布，在计算时常以体表面积平均直径 d_B 表示气泡大小。通常，空气-水系的 d_B 为 2～5mm。设气-液分散体系中有 n 种气泡尺寸，则 d_B 的表示式为

$$d_B=\frac{\sum_i^n n_{gi}\,d_i^3}{\sum_i^n n_{gi}\,d_i^2} \tag{7-267}$$

式中　d_i——第 i 种尺寸的气泡直径，m；

　　n_{gi}——具有第 i 种尺寸的气泡个数。

持气率 Φ 的定义为搅拌槽内气-液分散系统中气体的持有量，以通气后分散体系中气体容积与气-液分散系容积之比来表示。

气-液分散系中的比界面积 a 与 d_B 和 Φ 之间有如下关系。

$$a=6\Phi/d_B \tag{7-268}$$

① 气泡直径 d_B。在气-液分散体系中，气泡主要受到两种力的作用：表面张力和由流体湍动引起的惯性力。这两种力的平衡控制着气泡的大小。惯性力使气泡破碎；而表面张力则阻碍这种破碎，维持气泡的完整。应用各向同性湍流理论，可导出一个预测气泡平均直径的模型。

$$d_B=C\frac{\sigma^{0.6}}{(P_G/V_L)^{0.4}\rho_c{}^{0.2}} \tag{7-269}$$

对气泡破碎-聚并的机理和气泡大小分布的研究表明，在聚并体系中，气泡破碎大都发生在叶轮区，而在上、下循环区气泡多进行聚并。叶轮区的气泡直径最小，下循环区次之，上循环区最大。但是在非聚并体系中，气泡聚并受到抑制，在叶轮区破碎产生的小气泡可在其它区域内维持其原有直径，因此全槽范围内气泡大小较为均匀，而且比在聚并体系中小得多。非聚并体系通常指高粘流体、离子浓度较大的电解质溶液和含有表面活性剂的体系。式(7-269）是建立在气泡破碎机理上的，没有考虑气泡的聚并行为，因此只适用于聚并体系的叶轮区和非聚并体系。

推荐用下列三式计算不同体系的 d_B。

对于气体-纯液体系统

$$d_B=4.15\left[\frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{P_G}{V_L}\right)^{0.4}\rho_c^{0.2}}\right]\Phi^{0.5}+9\times10^{-4} \tag{7-270}$$

对于气体-电解质溶液系统

$$d_B=2.25\left[\frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{P_G}{V_L}\right)^{0.4}\rho_c^{0.2}}\right]\Phi^{0.4}\left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{0.25} \tag{7-271}$$

对于气体-醇溶液系统

$$d_B=1.90\left[\frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{P_G}{V_L}\right)^{0.4}\rho_c^{0.2}}\right]\Phi^{0.65}\left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{0.25} \tag{7-272}$$

式中 V_L——液体体积，m^3；

ρ_G——通气时的搅拌功率，W；

η_c——连续相黏度，Pa·s；

V_L——液体体积，m^3；

ρ_c——连续相密度，kg/m^3；

σ——表面张力，N/m；

η_d——分散相黏度，Pa·s。

② 持气率 Φ。持气率和气泡大小是表征搅拌槽内气-液分散特性的两个重要参数，它们决定了体系的相界面积。

搅拌槽内的平均气含率随搅拌转速和通气速率的增大而增大，其变化过程按不同的操作条件可分成通气控制阶段和搅拌控制阶段，并与气-液分散状态的转变有密切联系，如图 7-117 所示。

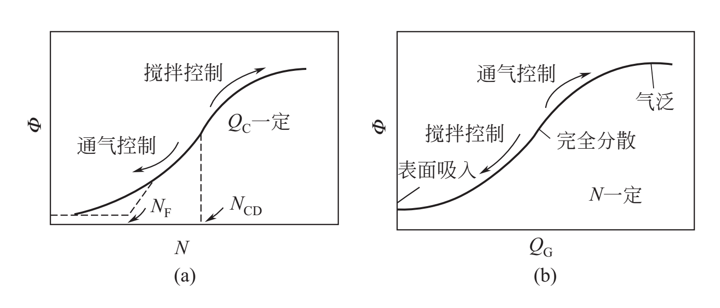


图 7-117 操作条件与持气率的关系

平均气含率的关联式有两类形式：一类采用操作条件、叶轮的几何尺寸和物性参数作为变量，常以无量纲的形式出现。从这类关联式可直接计算气含率；另一类则是用单位体积液体的总功耗和表观气速作关联参数的有量纲式，多为如下形式。

$$\Phi = C\left(\frac{P}{V_L}\right)^{\alpha} V_G^{\beta} \tag{7-273}$$

$$P = P_G + P_A \tag{7-274}$$

式中 P_A——通气时的气体膨胀功耗，W；

P_G——通气时的搅拌功耗，W；

V_G——表观气速，m/s；

V_L——液体体积，m^3。

P_A 可用下式计算：

$$P_A = \rho g (H_G - H_S) Q_G \tag{7-275}$$

式中 H_G——通气后液面高度，m；

H_S——气体分布器的高度，m。

通常情况下 P_A 在总功率中所占比例很小，可忽略。但当转速较小、气速较大时，P_A 的影响就相当可观。式(7-273) 能在非常宽的条件范围内取得良好的关联效果。然而，由于不同的测量方法之间存在着偏差，指数 α 和 β 的值在文献中有较大的差异。表 7-47 列出了两个的平均气含率关联式。

表 7-47　平均气含率关联式

研究者	关联式
Figueiredo(1979)	$\Phi = 0.23(P/V_L)^{0.26}V_G^{0.68}$
Yung(1979)	$\Phi = 0.52\left(\frac{Q_G}{Nd^3}\right)^{0.5}\left(\frac{\rho N^2 d^3}{\sigma}\right)^{0.65}\left(\frac{d}{D}\right)^{1.4}$

表 7-47 适用于不生成泡沫的体系，而对于生成泡沫的体系

$$\Phi = 0.0051\left(\frac{P}{V_L}\right)^{0.57} V_G^{0.24} \tag{7-276}$$

③ 比界面积 a 和液相容积传质系数 k_{La}

搅拌槽内的气-液反应大都属于液膜传质控制，气侧阻力可以忽略。液相容积传质系数 k_{La} 对化学反应速率有直接影响。k_{La}的变化主要是操作条件影响比界面积 a 的结果，k_L 几乎不随操作条件而变，只与体系的性质有关。在聚并体系中，$k_L = 1 \sim 6 \times 10^{-4}$ m/s；对非聚并体系，$k_L = (1 \sim 4) \times 10^{-4}$ m/s。一般认为，k_L 可取 4×10^{-4} m/s。因此，比界面积直接决定了传质速率，它与 Φ 和 d_B 有式(7-268)的关系。一些比界面积和液相容积传质系数的关联式见表 7-48。

表 7-48　比界面积 a 和液相容积传质系数 k_{La} 的关联式

研究者	关联式
Sridhar(1980)	$a = 1.44\left[\frac{(P_G/V_L)^{0.4}\rho^{0.2}}{\sigma^{0.6}}\right]\left(\frac{P}{P_G}\right)\left(\frac{V_G}{V_t}\right)^{0.5}\left(\frac{\rho_G}{\rho_a}\right)^{0.16}$
Linek(1987)	$k_{La} = 4.95\times10^{-3}(P/V_L)^{0.593}V_G^{0.4}$（聚并体系） $k_{La} = 1.35\times10^{-3}(P/V_L)^{0.946}V_G^{0.4}$（非聚并体系）

续表

研究者	关联式
Panja(1991)	$k_{La}=0.042(P/V_L)^{0.495}V_G^{0.75}$

注：a 为比界面积，m^2/m^3；k_{La}为容积传质系数，1/s；V_L 为液体体积，m^3；P 为搅拌功耗加通气时的膨胀功耗，W；P_G 为通气时的搅拌功耗，W；V_G 为表观气速，m/s；V_t 为气泡上升的终端速度，m/s；ρ_G 为气体密度，kg/m^3；σ 为表面张力，N/m；ρ_a 为操作状态下空气的密度，kg/m^3。

Ⅱ. 叶轮形式与分布器对气-液分散的影响

(1) 叶轮形式的影响

气-液分散时常用的搅拌器如图 7-118 中所示。其中，直叶圆盘涡轮是在工业生产和实验研究中最常用的一种，已积累了大量的数据和经验，尺寸也已标准化。圆盘的作用是阻止气泡直接穿过搅拌器，从而降低泛点转速。没有圆盘的直叶涡轮搅拌器的虽排量较大，但易发生气泛。

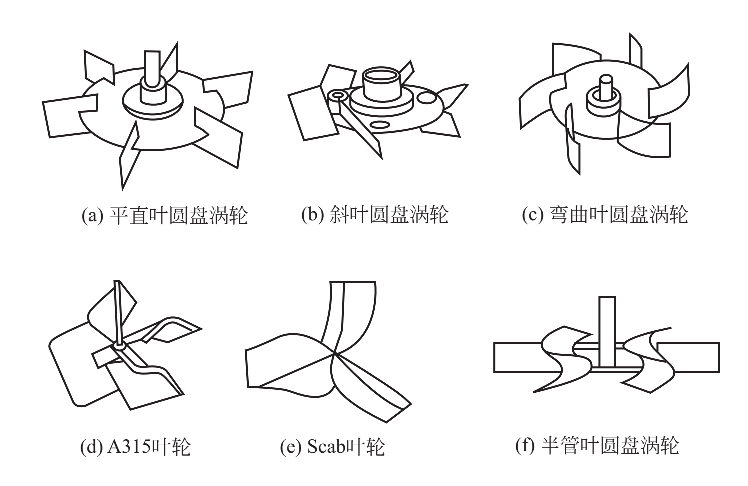


图 7-118 几种常用的气-液系搅拌器

斜叶圆盘涡轮既有一定的剪切作用，又能产生较强的轴向循环流，可获得较好的气-液分散，气含率，且传质系数大，搅拌功率也较小。另外由于桨叶的倾斜，增大了叶片对气体的覆盖作用，泛点转速也较低。因此这是一种性能良好的气-液分散用搅拌器，近年来得到广泛的应用。这种搅拌器又可分为上流式和下流式两种。后者在气速大时会出现搅拌功率不稳定的现象；而上流式斜叶涡轮的流体力学性质比较稳定。

气穴理论所揭示的气-液分散机理对开发新型搅拌器很有意义。对传统的直叶圆盘涡轮来说，叶片背面附着的气穴使其泵送能力降低。在高气速下，有时整个搅拌器被气穴包裹，搅拌器近乎空转，效率很低。半管叶圆盘涡轮由于克服了这个缺陷而获得良好的气-液分散性能。叶片的弯曲使其背面的漩涡减小，抑制了气穴的形成。这种结构使半管叶圆盘涡轮具有下列优点：a. 载气能力提高，泛点转速低；b. 改善了分散和传质性能，k_{La}可增大 20%～30%；c. 通气使搅拌功率下降的程度比其它叶轮小，泵送能力提高。

A315 叶轮和 Scab 叶轮是用于气-液系的一类新型叶轮，其特点是在叶轮区的水平投影上叶片的投影所占的比例（称面积率）很大，如 A315 叶轮的面积率达 87%（A310 叶轮仅 22%，4 叶45°斜桨为 42%），大面积率叶轮像圆盘涡轮那样也有阻挡气体的作用，故也常用于气-液搅拌体系。这些叶轮的 N_P 比直叶圆盘涡轮小得多。然而这类叶轮对气体的分散能力毕

竟不如圆盘涡轮，故实际上常是与圆盘涡轮组合使用。如在发酵槽中以往常用三层直叶圆盘涡轮，或三层箭叶圆盘涡轮。有些新型的发酵槽已将上两层改成 A315 叶轮，下层仍用分散能力强的直叶圆盘涡轮，可达到节约能耗的作用。有的大型发酵槽将上两层用 A315 叶轮或 A310 叶轮，下层用半管叶圆盘涡轮达到非常好的效果。

圆盘涡轮在搅拌功率 P_G 持气率 Φ、比界面积 a 和液相容积传质系数 K_{La} 等方面已积累了大量数据；而对于上述这些新型叶轮，则可供设计的数据还很少。

(2) 气体分布器

在实际应用的搅拌槽式气-液反应器中，80％以上使用气体分布器。目前最常用的是多孔环形分布器，如图 7-111 所示，也有使用素烧陶瓷微孔盘和多孔环簇分布器的 Nagata 推荐使用直径略小于搅拌叶轮直径的（$d_s=0.67d\sim0.8d$）并且靠近叶轮安装的环形分布器，以便使通入的气体都能受到叶轮的剪切，提高搅拌器的功耗效率。这种结构得到最广泛的应用和研究。但是近年来的研究表明，这样的结构也最容易产生气穴，使搅拌器的泵送能力下降。Breuker 发现使用大直径、靠近槽壁安装的环形分布器能有效防止气泛发生。

Ⅲ. 用于气-液分散的多层搅拌器

对于高径比大于 1 的搅拌槽式气-液反应器，采用单层叶轮不能得到良好的气-液分散效果，功耗效率低，且气相返混严重。因此工业生产中常采用多层搅拌器。然而，目前对具有多层叶轮的气-液反应器的基础研究还很不足，在设计、放大时多套用由单层叶轮所得关联式和放大准则。

文献中的一些关于多层叶轮用于气-液分散用的研究结果简要的归纳于表 7-49 中，可以看出，多层叶轮的气-液分散行为比单层叶轮复杂得多，每层叶轮都产生各自不同的流型，总搅拌功率与单层叶轮的搅拌功率并没有简单的倍数关系，桨间距对多层叶轮的气-液分散能力的影响很大，如果选择不当，功耗效率反而不如单层叶轮。一般认为，桨间距应至少大于桨径。

表 7-49　关于多层搅拌器的气-液分散特性的一些研究结果

研究者	研究内容	主要结论
Nienow(1979)	搅拌功率	$(P_G)_N>N(P_G)_1$， $(P_G/P_0)_2=[(P_G/P_0)_1+(1-\Phi)]/2$
Kuboi (1982)	流型、搅拌功率、组合式搅拌器	$(P_G)_2>2(P_G)_1$，搅拌功率与流型密切有关，高剪切型叶轮和轴流型叶轮的组合能获好的分散性能
Nishikawa (1984)	传质系数	为有效地增大 k_{La}，应选用适当的桨间距。直叶涡轮：$s/d>1.5$，Rushton 涡轮：$s/d>1.6$
Abrardi (1988)	流型、气含率、搅拌功率、气体停留时间分布	与各级叶轮对应的区域的流型不同，上层叶轮的分散状态比下层好 $(P_G)_1=0.783(P_{0N}^2d^3/Q_G)^{0.459}$ $(P_G)_2=1.224(P_{0N}^2d^3/Q_G)^{0.432}$ $\Phi=0.21[(P_G/V_L)(1-\Phi)]^{0.27}V_G^{0.65}$（单、双层均适用）
Machon (1988)	非牛顿体系、传质系数	$\dfrac{k_{La}d^3}{Q_G}=3.22\times10^{-4}\left(\dfrac{P_Gd^4}{\rho Q_G}\right)^{0.43}\left(\dfrac{\sigma d^3}{\rho Q_G}\right)^{-0.57}\left(\dfrac{s}{d}\right)^{0.14}$
Strek (1988)	传热系数分布	叶轮区的槽壁传热系数最大，用二层叶轮可以改善上循环区的传热

注：s 为桨间距，m；下标 1、2 和 N 分别表示单层桨和双层桨和 N 层桨。

为了充分利用每一级叶轮的功耗，使多层叶轮获得更高的分散效率，则开展研究由不同形式叶轮组成的多层叶轮搅拌器，即组合式搅拌器的气-液分散。Kuboi 比较了由 Rushton 涡轮和斜叶涡轮（包括上流式和下流式两种）组成的九种双层叶轮，结果表明，如图 7-119 所示的

三种性能较好。其中尤以（b）为最优组合，下层叶轮的高剪切作用使气泡破碎成小气泡，上层叶轮产生的轴向循环流又可将气泡有效地分散到整个体系。这种组合在高黏气-液分散体系中尤为适用。对低黏体系，组合（a）和（c）也有良好的分散效果，但是（c）的流体力学性质不稳定，影响设备的力学性能。直叶涡轮和半管叶涡轮的组合也很有效，可以改善分散的均匀性，得到更小直径的气泡。具有多层叶轮的组合式搅拌器的开发非常有意义，值得进一步深入研究。

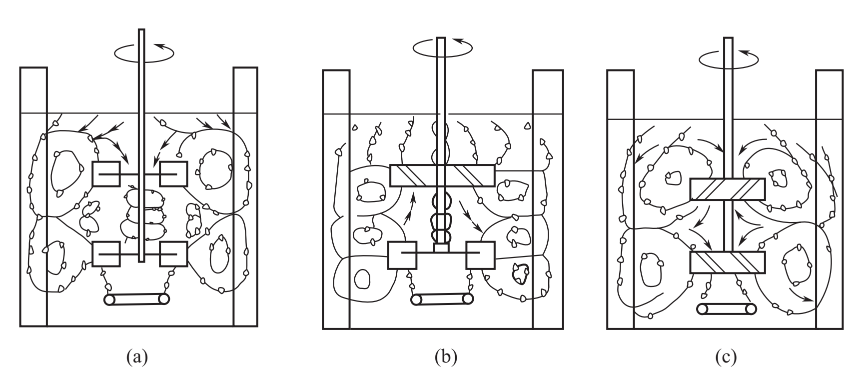


图 7-119　三种优良的双层组合式搅拌器

Ⅳ. 气-液系的传热

气-液搅拌槽的传热研究起步较晚，文献中对通气后传热系数是增大还是减小这一基本问题所持观点还存在分歧。

研究发现通气速率和搅拌转速对槽壁的传热膜系数的影响很复杂。当转速很低时，气速增大使传热膜系数显著提高。但这种影响随着转速增大而减弱。当转速达到一临界值时，通气后的传热膜系数开始降低（此时槽内分散状态良好，槽壁附近有较多气泡，这些气泡运动缓慢，形成气泡滞流层），但是随气速继续增大，传热膜系数又开始回升。在高转速下，传热膜系数降低现象更为显著，尽管在气速很大时有所提高，但仍小于未通气时的值。另外，从总体上看，随气速增大，曲线有靠拢的趋势，说明转速的影响在减小。

操作条件可从下面三种途径影响槽壁的传热膜系数：

① 搅拌引起的湍流运动（使传热膜系数增大）；

② 通气引起的二次循环流对体系湍流的加强作用（使传热膜系数增大）；

③ 部分气泡在槽壁附近的滞留行为（增大热阻，使传热膜系数减小）。

在不同操作条件下这三因素对传热膜系数的影响程度不同，从而使传热膜系数产生如图 7-120 所示的复杂变化。

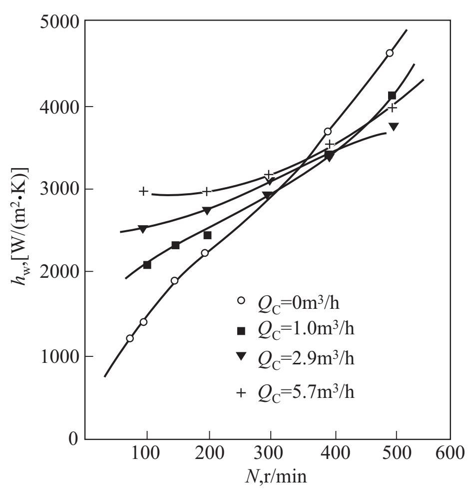


图 7-120　搅拌转速和通气速率对传热系数的影响

在低转速下，搅拌引起的湍流强度较小，通气对体系中湍动的加强作用比较明显，使传热膜系数显著增大。随着搅拌转速的提高，搅拌引起的湍动逐渐强烈，通气对整个体系湍流强度的贡献开始减小，于是传热膜系数随气速增大而提高的趋势也减小。当转速增大到气泛消除，槽内体系处于良好的

分散状态时，一部分气泡在槽壁上发生停滞现象，使传热膜系数减小。实验发现传热膜系数开始减小的临界转速比临界分散转速略大。当转速大于该临界转速时，更多的气泡在槽壁附近停滞，使传热膜系数显著降低。由于此时通气引起的湍动比搅拌要小得多，此时继续增大气速，虽能使传热膜系数有所回升，但难以超过未通气时的值。

Ⅴ. 气-液-固三相体系

(1) 临界转速

在三相混合体系中，除了存在气体分散的临界转速 N_F 和 N_{CD} 外，固体颗粒的临界悬浮转速 N_{JSG}（这里将三相体系的临界悬浮转速用符号 N_{JSG} 表示，以区别于固-液相悬浮体系的临界悬浮转速）的也很重要。对这两种临界转速进行研究后发现，颗粒密度 ρ_P 和液体密度 ρ_L 的相对大小对临界转速的影响十分显著，由此产生两种情况。

① 若 $\rho_P \gg \rho_L$（如使用重金属催化剂的淤浆体系），则颗粒悬浮比气体分散困难，故 $N_{JSG} > N_{CD}$。而且通气对颗粒悬浮产生不利影响，N_{JSG} 随气速增大而提高。有人曾观察到气速超过一临界值后有颗粒突然沉降的现象。另一方面，固相体积分数对气体临界分散转速的影响则不明显。

② 若 $\rho_P \approx \rho_L$（如 HDPE 的淤浆聚合或 PP 的液相本体聚合），则颗粒的悬浮比气体分散容易，$N_{JSG} < N_F$。而且随气速的增大，N_{JSG} 减小。在气速较大时，甚至不用搅拌就能使颗粒悬浮起来。如在由空气-水-聚苯乙烯颗粒构成的三相体系中，气速超过 $1.6\times10^{-3}\,m^3/s$ 时，颗粒即得以悬浮。因此，在 HDPE 聚合反应器或液相本体 PP 反应器中，与气-液分散相比，固液悬浮对传递和反应的影响较小，尤其在反应前期。

(2) 搅拌功率

Chapman 和 Nienow 的研究表明，当转速小于 N_{JSG} 时，搅拌功率随固相体积分数 ϕ_V 的增大而减小；而当转速超过 N_{JSG} 后，且固相体积分数在 30% 以下，则 ϕ_V 对搅拌功率的影响很小。Greaves 认为 $\phi_V < 5\%$ 时颗粒对搅拌功率没有影响，在 $5\% < \phi_V < 30\%$ 的范围内搅拌功率随 ϕ_V 的增大而减小，但当气速很大时，这种影响消失。这可用气穴理论进行解释：当气速较小时，固体颗粒的存在使气穴的尺寸增大，因而使搅拌功率减小；在大气速下，气穴形态非常稳定，不易受颗粒的影响，搅拌功率也就不再随 ϕ_V 而变化。Greaves 还观察到，当 ϕ_V 超过 40% 以后，搅拌功率有时会出现突降，这是因为固相体积分数很大时，体系的流变性质会发生突变，由牛顿流体转变为非牛顿流体。

(3) 气含率、比界面积、传质和传热系数

固体的存在使搅拌器的功耗效率降低，且对气泡周围的传质通道有阻塞作用，因此比界面积、平均气含率和传质系数均减小。另外，整个体系的湍动强度下降使传热系数也减小，但使用多层搅拌叶轮可消除对传热系数的这种影响。

(4) 叶轮和气体分布器

斜叶涡轮处理三相体系最好，而且功耗最小。其中下流式斜叶涡轮的液相混合时间短，但容易产生流动不稳定现象，仅适合于通气速率较小的场合。上流式斜叶涡轮的流体力学性能稳定，在通气速率和固相体积分率较大时仍能产生良好的分散和悬浮效果，因此尤其适合处理大气速、高固相体积分率的体系。桨叶的倾角多推荐为45°。气速较大时应采用斜叶圆盘涡轮，以防止气泛。Breuker 建议在三相体系中使用同心多孔环簇气体分布器，这可使临界悬浮转速大大降低。应该注意在使用多孔分布器时，孔应向下开，以防孔被颗粒堵塞。表 7-50 列出了几个有关三相混合的关联式。

表 7-50　三相混合的关联式

研究者	研究内容	关联式
Capuder	气含率	$\Phi=0.0132P_{GS}^{0.47}V_G^{0.78}\eta_a^{-0.26}$
Kralj	气含率	$\Phi=(5.5\times10^{-5}+4.4\times10^{-4}\phi_V)N^{2.5}V_G^{0.5}$
Cieszkowski	气含率比界面积	$\Phi=0.117\left(\frac{P_{GS}}{V_L}\right)^{0.39}V_G^{0.58}(1+\phi_V)^{-2.9}$ $a=32.77\left(\frac{P_{GS}}{V_L}\right)^{0.66}V_G^{0.45}(1+\phi_V)^{-2.11}$

注：A_2 为两相时的气-液比界面积，1/m；A_3 为三相时的气-液比界面积，1/m；P_{GS}为三相时的搅拌功率，W。

鉴于三相体系的复杂性和对三相混合的研究起步较迟，已有的研究结果还不系统和成熟，有待于进一步完善。

7.3.7　搅拌槽的放大技术

7.3.7.1　概述

槽式反应器的放大技术，就是在模试槽（即模型试验槽）研究的基础上运用化学工程原理进行工业槽设计的技术。其要求是工业槽中重现模型试验槽中的主要过程结果（如反应速率、收率和产品的质量等）。在放大过程中也可以对模型试验槽中的配方和工艺作一定程度的修改，如为了解决大型反应器的传热问题，可用调整反应温度或催化剂浓度的办法降低工业槽中的反应速率。

影响过程结果的因素有温度、浓度、反应时间和剪切率四个变量。对于低分子反应，浓度和反应时间之间有一定的函数关系，故二者之间只有一个独立变量。然而对于活性链不终止或终止很慢的高分子反应来说，反应时间直接影响聚合物的相对分子质量，浓度和反应时间都可能成为独立变量。对于低黏物系的均相反应，通常剪切率的影响不大，而对于非均相反应，特别如悬浮聚合和乳液聚合那样的高分子反应，剪切率对聚合物颗粒形态的影响非常大，须给予高度重视。在有液相存在的搅拌槽式反应器中，通常压力只对有气-液传质的反应有影响，并可把压力的影响归结为浓度的影响。

按理，若工业反应器中的每个体积单元中的温度、浓度、反应时间和剪切率都和模型试验槽一样，则工业槽中的过程结果必然与模型试验槽相同，放大问题也就解决了。事实上，这几乎是不可能的。特别是大型搅拌槽中很难与模型试验槽有相同的剪切率分布。其实，搅拌槽式反应器的放大技术的主要手段之一就是千方百计使工业槽中的温度、浓度、反应时间和剪切率四者的平均值及其分布与模试槽尽量接近，以使工业槽中得与模型试验槽中相同的过程结果。

许多场合并非要求工业槽重现模型试验槽的所有过程结果，且有些反应也并不对上述四类变量都很敏感，这就使放大工作得以简化。因此在着手放大之前，明确哪些是必须重现的过程结果，相应地建立定量的检验手段，并通过具有一定规模（至少数十升）的模试，弄清影响主要过程结果的主要变量是使放大工作顺利进行的基础。

7.3.7.2　几何相似放大法

Ⅰ. 几何相似放大法概要

几何相似放大其实仅回答一个问题，即：在直径为 D_1 的模试槽中，转速为 N_1 能获满意结果，当几何相似放大至槽径 D_2 时，转速 N_2 应取多少才能重现模试槽的过程结果。

从流体力学的角度，理论上严密的几何相似放大法是动力相似放大。对两个尺寸不同而几何相似的均相无挡板搅拌体系来说，若两者均处于稳态流动，且它们的 Re 和 Fr 彼此相同，则这两个体系在数学上是等效的，即两者具有同样的无量纲速度分布和无量纲压力分布，达到

了动力相似。然而，

$$Re=d^2N\rho/\eta$$

$$Fr=dN^2/g$$

除非

$$(\eta/\rho)_2/(\eta/\rho)_1=(D_2/D_1)^{3/2}$$

否则这两个体系不可能 Re 和 Fr 同时相等。而一般大槽中所用流体总与小槽中相同，故动力相似放大并不实用。

不过从上例可见，若有几何相似和物性不变两个制约条件，则这两个体系中只能有一个参数（如 Re 或 Fr）相同；若放弃物性不变的制约，则两者可有两个参数保持相同。由此可推知，若进一步放弃几何相似的制约，便可能使这两体系中有更多的参数保持相同。因此，后述的非几何相似放大法是更有效的放大方法。

实用的放大法都是在实验的基础上提出的。许多过程的实验数据都可用指数方程式归纳，即

$$Q=CR^xS^y\cdots\cdots$$

式中　Q、R、S——均为无量纲数；

　　C、x、y——其值由实验数据回归求得。

现以传热关联式为例说明这类式子在几何相似放大时的应用。槽壁对流体的表面传热系数 h_j 的关联式

$$\frac{h_jD}{k}=CRe^xPr^{0.33}V_{is}^{0.14}$$

若忽略 V_{is}项，并设在放大过程中体系物性不变，则

$$h_j=Cd^{2x-1}N^x \tag{7-277}$$

若要使放大过程中 h_j 保持不变，则

$$d^{2x-1}N^x=\text{const} \tag{7-278}$$

在上例中，表面传热系数 h_j 就是要求在放大过程中重现的过程结果。在放大过程中保持不变的量 $d^{2x-1}N^x$ 就称之为放大准则。对于几何相似放大，放大准则可一般地表示为

$$N\propto D^{-\beta} \tag{7-279}$$

在上例中，β 为$(2x-1)/x$。

在进行搅拌槽的几何相似放大时，唯一要做的事就是对于搅拌槽的不同应用情况决定相应的 β 值。

Ⅱ. 不同搅拌目的时的放大准则

桥本对不同搅拌目的时的几何相似放大准则，归纳得表 7-51。

表 7-51　搅拌槽的放大准则（湍流域）

要求重现的过程结果	放大准则
1. 均一系混合速度	$(Q_d/V)^{0.33}P_V^{0.16}$(与 $N^{0.81}d^{0.32}$等效)
2. 分散相混合速度	$P_V^{0.5\sim1.1}$
3. 对应的流速一定	Nd
4. 同一液滴直径	N^3d^2(与 P_V 等效)
5. 使液滴分散的最小转速	$Nd^{1.1}$
6. 相际传质速度	N^3d^2
7. 固液悬浮	Nd 或 N^4d^3
8. 溶解速度	$(Q_d/V)^{0.24}P_V^{0.11}$ 或 N^3d^2

桨端线速度与 Nd 成正比，它隐含着许多物理意义。如它常被看作最大剪切率的量度。另外，槽的横截面上的表观流速 u_A 与桨端线速度成正比，

$$u_A=Q_d/S=(N_{qd}Nd^3/S)\propto Nd \tag{7-280}$$

式中，S 为槽的横截面积，它正比于 d^2。

桨端线速度还与叶轮的排出流的压头 H_e 密切有关。与泵相似，搅拌器的功耗 P 与压头 H_e 和排量 Q_d 的关系也为

$$P=Q_dH_e\rho g$$

式中，g 为重力加速度。将 $P=N_P\rho N^3d^5$ 的关系代入上式可得

$$H_e=\frac{P}{Q_d\rho g}=\frac{N_P\rho N^3d^5}{N_{qd}Nd^3\rho g}=\frac{N_P}{N_{qd}}\frac{1}{g}(Nd)^2 \quad \mathrm{m} \tag{7-281}$$

可见压头与桨型和桨端线速度有关。几何相似放大时，若大槽和小槽中的桨端线速度相同，则叶轮产生的压头也相同。

在湍流域，单位体积搅拌功率 P_V 是槽内平均湍流强度的量度，由于液-液或气-液分散时的平均液滴直径或气泡直径由液体的湍流强度所决定，故对于液-液或气-液分散，在放大时通常采用保持单位体积搅拌功率相等作为放大准则。对于几何相似放大，在湍流域，P_V 恒定的放大法与 N^3d^2 等于常数的放大法是等效的。在层流域，剪切率与（P_V/η）$^{1/2}$ 成正比。总之，无论是湍流或层流，P_V 与槽内的剪切率密切有关。

表 7-51 中提出使均一系混合速度相同的放大准则为（Q_d/V）$^{0.33}P_V^{0.16}$。由于 Q_d/V 即翻转次数 N_T，它比例于转速 N；另一方面体积 V 正比例于 d^3，故使（Q_d/V）$^{0.33}P_V^{0.16}$ 值恒定的放大法相当于使 $N^{0.81}d^{0.32}$ 恒定。

如前述，搅拌槽内各处的流速及剪切率是不均一的。据实测，在湍流槽中，当 $d/D=0.4$，$b/D=0.05$～0.1 时，在桨叶近旁的单位体积逸散能是其余部分的 10～20 倍。层流搅拌的情况也类似，如对于螺带式及锚式搅拌器，桨叶外缘与槽壁之间是高剪切区，90%左右的逸散能消耗于此，其余部分是弱剪切区。逸散能集中的区域是快速混合区，其余部分的混合很慢，为了迅速将全槽流体混合均匀，必须通过流体的循环将快混区和慢混区的流体不断交换。所以在表 7-51 中对于均一系的混合过程的放大，同时考虑了搅拌强度（P_V）和循环能力（N_T）。

事实上，在放大时并不需要大槽的循环次数与小槽一样，只需大槽的循环次数超过某个低限就可以了。如对于湍流混合，若槽内流体能每分钟循环 6～8 次，通常便能满足均匀混合的要求。如 PVC 悬浮聚合反应器放大时，为了保证槽内各部分流体温度差不超过 0.2～0.5℃，这要求反应器设计得没有混合死角，还要保证循环次数大于 7min^{-1}。而在容积小于 1m^3 的小槽中，要达到 N_T 大于 10min^{-1}是轻而易举的。

表 7-52～表 7-54 是设计搅拌槽时常用的混合参数值。

表 7-52 常用的桨端线速度值

项目	缓慢的搅拌	普通的搅拌	强力的搅拌
桨端线速度/(m/s)	2.5～3.3	3.3～4.2	4.2～5.0

表 7-53 常用的单位体积搅拌功率值

项目	缓慢的搅拌	普通的搅拌	强力的搅拌	特强的搅拌
单位体积搅拌功率/(kW/m^3)	0.15 以下	0.5 左右	1.5 左右	3.4 以上

表 7-54　湍流搅拌时常用的 N_T 和 P_V 值

项目	普通的搅拌	强力的搅拌	项目	普通的搅拌	强力的搅拌
单位体积搅拌功率 P_V /(kW/m³)	0.15～0.75	0.75～2.3	翻转次数 N_T /min^{-1}	3～5	5～10

Ⅲ. 采用不同的放大准则时，混合参数的变化规律

表 7-55 列出了在湍流域操作下，用各种放大准则使槽容积放大 125 倍（槽径放大 5 倍）时各混合参数的变化规律。

表 7-55　槽容积放大 125 倍时各混合参数的变化

参　数	模　试　槽 /0.019m³	工　业　槽 /2.37m³			
		P_V 恒定	Q_d/V 恒定	N_d 恒定	Re 恒定
D	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
P	1.0	125	3125	25	0.2
P_V	1.0	1.0	25	0.2	0.0016
N	1.0	0.34	1.0	0.2	0.04
Q_d/N	1.0	0.34	1.0	0.2	0.04
N_d	1.0	1.7	5.0	1.0	0.2
Re	1.0	8.5	25.0	5.0	1.0
Q_d	1.0	42.5	125	25	5.0

保持 Q_d/V 恒定（即翻转次数 N_T 恒定）的放大法是最耗能的放大法；而保持 Re 恒定，一般不能重现过程的结果。故以往常用的放大法是保持 P_V 恒定或 N_d 恒定的放大法，或取二者之间。使用这两种放大法时，大槽的循环混合能力均比模试槽弱。采用 P_V 恒定放大时，大槽的桨端线速度大于模试槽；采用 N_d 相等放大时，大槽的单位体积功耗小于模试槽。

1996 年 Oldshue 曾指出对于有些工程师来说，很希望用一个恒定的参数来进行放大。单位体积搅拌功率、桨端线速度、混合时间、传质速率等曾被推荐作为这样一种参数。偶然，这些普通的、易识别的参数中的一个在放大过程中可保持恒定。但是，混合过程每年能遇上数千个，没有理由可以认为其中每个混合过程都会有一个恒定的放大参数。比较现实的做法是：使用一个方便的参数如单位体积搅拌功率并将它拟合成一个幂关系。

从笔者的放大实践看，能使用上述几何相似放大法的场合确定不多，实际的混合过程，特别是伴有化学反应的混合过程，几何相似放大法是无能为力的，也不是保持某个混合参数（如单位体积搅拌功率或桨端线速度）的幂值恒定所能解决问题。如后所介绍的非几何相似放大法中可见，对于一个过程往往要考虑多个混合参数，有的参数要求工业槽与模试槽的保持恒定的值，或使该参数的某个幂值保持恒定，有的参数只要大于某个临界值就可以了。有时随过程的进行，对参数的值的要求可以是不同的。如有的搅拌槽式反应器，在进行某个化学过程途中，需要改变转速。

Ⅳ. 采用不同放大准则时，传热系数的变化规律

虽然提高转速能提高槽内流体对传热面的传热系数，使反应器的传热能力增加，但增加幅度有限。而且对高粘流体来说，随转速增加，搅拌功耗激增，就是增加了体系的热负荷，故不宜用提高转速来强化反应器的传热。

下面讨论用 N^3d^2 恒定、N_d 恒定和 $N^{0.81}d^{0.32}$ 恒定作为放大准则时，反应器传热能力的变化规律。在用这三个放大准则时，N 与 d 的关系分别为

$$N^3d^2 \qquad N\propto d^{-0.667} \tag{7-282}$$

$$Nd \qquad N\propto d^{-1.0} \tag{7-283}$$

$$N^{0.81}d^{0.32} \qquad N\propto d^{-0.395} \tag{7-284}$$

据式(7-277)

$$h\propto d^{2x-1}N^x \tag{7-285}$$

$$hF/V\propto d^{2x-2}N^x \tag{7-286}$$

为了保证工业槽与模试槽有同样的控温效果，须使工业槽的单位体积传热量 Q/V 与模试槽相同，而 $Q=KF\Delta T$，若工业槽与模试槽中的 ΔT 相等，则

$$Q/V=KF/V \tag{7-287}$$

由于总传热系数 K 受多种因素的影响，为简单计，假设传热热阻主要是槽壁对槽内物料的传热，于是

$$Q/V\approx hF/V \tag{7-288}$$

将式(7-282)～式(7-284)代入式(7-285)和式(7-286)，对于湍流域，x 应为 0.667，于是得到如表 7-56 所示的使用不同放大准则时，反应器传热能力的变化规律。

表 7-56 使用不同放大准则时，反应器传热能力的变化规律（湍流域）

槽径放大倍数	N^3d^2 恒定		N_d 恒定		$N^{0.81}d^{0.32}$ 恒定	
	h	Q/V	h	Q/V	h	Q/V
3	0.885	0.295	0.693	0.231	1.086	0.361
5	0.836	0.167	0.585	0.117	1.128	0.226
10	0.774	0.077	0.464	0.046	1.189	0.119
r	$r^{-1/9}$	$r^{-10/9}$	$r^{-1/3}$	$r^{-4/3}$	$r^{0.075}$	$r^{-0.925}$

由表 7-56 可见，随槽径增大，Q/V 均以较大幅度下降。以 N^3d^2 恒定或 N_d 恒定放大时，两者的 Q/V 下降幅度相差无几，所以若搅拌槽中仅进行传热过程时，可采用较省能的使 N_d 恒等的放大法。

在几何相似放大时，反应器的热负荷与槽径的三次方成比例增加，而反应器的传热面仅与槽径的二次方成比例增加，因此槽放大后传热的矛盾就突出起来，槽的放大倍数往往受传热的限制。事实上，要在放大时增加工业槽的传热能力的场合，增加传热面积是最佳选择，但增加传热面积，往往要破坏工业槽与模试槽之间的几何相似。这是非几何相似放大法得以广为应用的原因之一。

Ⅴ. 由实验确定几何相似放大准则

决定放大准则是放大过程中关键的一步，通常须由实验来确定放大准则。下例说明了几何相似放大时由实验确定放大准则的具体方法。

生产过程是通过搅拌混合制备一定黏度的洗涤剂。过程对剪应力较敏感，剪切太强，洗涤剂的分子要断链。槽中物料的密度、黏度和表面张力分别为：$\rho=1400\mathrm{kg/m^3}$，$\eta=1.0\mathrm{Pa\cdot s}$，$\sigma=0.0756\mathrm{N/m}$。通过试验发现，采用 d/D 为 1/3 的涡轮式搅拌器效果最好。放大的目标是建立直径为 2.74m，容积为 16.2m^3 的工业反应器。

放大步骤如下：首先建立几何相似、但直径不同的三个试验装置，槽径分别为 0.288m、0.458m 和 0.916m，搅拌器均可变速。尔后，用每个试验装置改变不同转速来制备产品，以求取获得合格产品时的转速。再用此最佳转速计算出如表 7-57 中第 3 行至第 9 行的 7 个指标。

由表可见，三种不同容积的反应器中的桨端线速度相同，因此可以确定放大准则为保持桨端线速度等于 5.1m/s。于是工业反应器的转速可方便地算出，

$$N=5.1/\pi(2.74/3)=1.74\text{s}^{-1}$$

表 7-57　洗涤剂反应器的放大计算表

序　号	指　　　　标	试　验　装　置		
		$D=0.288$	$D=0.458$	$D=0.916$
1	桨径/m	0.076	0.153	0.305
2	转速/s^{-1}	21.2	10.6	5.3
3	$Re(=d^2N\rho/\eta)$	172	345	688
4	$Fr(=Nd^2/g)$	3.5	1.75	0.87
5	$We(=\rho N^2d^3/\sigma)$	37	75	150
6	桨端线速度/(m/s)	5.1	5.1	5.1
7	搅拌功耗/kW	0.126	0.51	2.17
8	$P_V/(\text{kW/m}^3)$	13.4	6.8	3.62
9	$[Q_d/H_e(\propto D/N)]/(\text{m}^2/\text{s})$	3.58×10^{-3}	1.43×10^{-2}	5.76×10^{-2}

由于洗涤剂分子断链与否决定于反应器中的最大剪率，而桨端线速度反映了搅拌所能产生的最大剪切率，故在本例中求得以桨端线速度恒等为放大准则的事实与上述对各混合参数的物理意义的定性描述是一致的。

由表还可看出，随生产规模的增大，Re 和 Fr 均在变化，可见要使产品质量保持不变，并不要求动力相似。

如前述，几何相似放大可归纳为 $N\propto D^{-\beta}$ 的关系，求放大准则就是要决定 β 值。上面还提到过，实际的 β 值往往在 2/3（单位体积搅拌功耗恒等）和 1.0（桨端线速度恒等）之间。这样表 7-57 中从第 3 行至第 9 行的 7 个指标就一个也不合适。因此，更实用的、由实验求放大准则的方法为：与上例类似，在三个不同槽径的、均装备变速电机的试验装置中完成过程，分别求得能获得符合产品质量标准的最佳转速，再将三组转速-槽径数据回归，求出 β 值。

7.3.7.3　非几何相似放大法

Ⅰ. 非几何相似放大法概要

非几何相似放大法的基本思路是：使用几何相似的条件仅是为了简化放大计算；通过使不同尺寸的槽中的关键混合参数相似，进而达到过程结果的相似，才是放大的目的。放弃几何相似的制约，便于使不同尺寸的槽中有更多的参数保持一致，有利于实现这个目标。

进行非几何相似放大时，必须通过实验尽力找出影响过程结果的关键混合参数以及这些参数允许的波动范围。还须通过冷模试验弄清 N_P、N_{qd}、h_j 等混合参数与几何参数（如 d/D、b/D、nP、W_b、θ 等）之间的关系，以便用调节几何参数的办法使大槽中的混合参数按所需方向变化。

Ⅱ. 非几何相似放大法的技术要点

（1）周密地设计一或两个不同尺寸的模型试验反应器

① 模型试验反应器的大小。对于均相操作，用很小的模试设备仍能获得满意的结果。而对于绝大多数非均相过程，模试设备有一个最小尺寸。设模型试验反应器中搅拌器的桨叶宽度为 25mm，则由它产生的排出流的流速分布呈抛物线形，抛物线根部宽度约为 32mm，见图 7-121。此时，一个微米数量级的粒子在此排出流中所受的剪切率为 10s^{-1}，当粒子的直径为 3mm、6mm、18mm、32mm 时，则相应的剪切率分别为 9.5s^{-1}、7.0s^{-1}、5.0s^{-1}。Oldshue

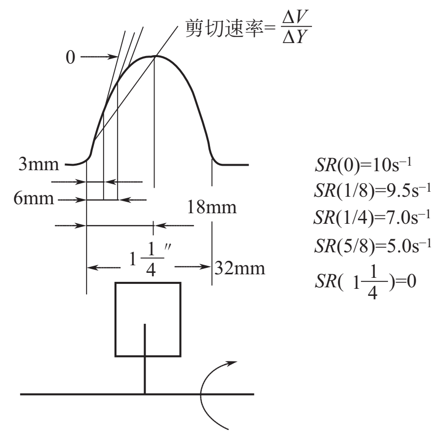


图 7-121　叶轮排出流中的剪切率 *SR* 是测定剪切率时横跨距离的函数

指出，模试釜桨叶宽度至少应为料液中最大粒子（或液滴、气泡）的 2～3 倍。另外，用于工程放大研究的模试反应器，至少应具有数十升的规模。

② 模型试验反应器的结构。使用模型试验反应器的目的是：通过模型试验，使各混合参数对过程结果的影响充分地暴露出来，由此可抓住影响过程结果的几个关键混合参数，并获得这些混合参数的优化值，以便采用使混合参数值相似来达到过程结果相似的非几何相似放大法。

为此，在设计模型试验反应器时要充分掌握大型反应器和小型反应器中混合参数的变化规律。如前述，按单位体积搅拌功率恒等或按桨端线速度恒等放大时，随反应器的容积增大，翻转次数下降。换言之，在小容积的反应器中翻转次数一般很大，因此在小容积的反应器中通常混合总是比较充分的，混合对过程结果的影响不易察觉出来。另一方面，在小容积反应器中，往往桨端线速度不可能很大，这样，有些对剪切敏感的过程结果，在小反应器中往往被忽略。例如某个乳液聚合体系，当桨端线速度大于 5m/s 时便要破乳。若反应器的容积为 50 升时，其槽的内径约为 300mm，此时若要达到 5m/s 的桨端线速度，叶轮的转速要大于 10r/s。由于乳液聚合通常在温和的搅拌条件下便能进行，在小型反应器中一般不会用 10r/s 这样的高转速，因此也就观察不到破乳的发生。然而，若将这乳液聚合反应器按单位体积搅拌功率相等的法则几何相似地放大至 $30m^3$ 时，很可能桨端线速度超过 5m/s，结果产生破乳，放大便失败。因此，在小型模试槽中应采用循环能力相对较弱、而剪切能力相对较强的单层平直叶涡轮，且搅拌叶片宜窄一点。相反，对于大型反应器来说，为了使其 P_V 值与模型试验反应器中相同，而又不使桨端线速度过高，可采用叶片宽度大的多层桨。

从传热的角度考虑，小槽的单位体积传热面积大，当槽按几何相似放大时，单位体积传热面积与槽的线尺寸成比例减小，因此在小槽中只用夹套便可解决传热问题，不需安置内冷管，而大槽中往往除了用夹套传热以外，还需安置内冷管。而槽内有否内冷管其流型是有很大区别的。为了使模试反应器中的流型与大型反应器中相似，模型试验反应器中也必须安置一定数量的内冷管，由于这些内冷管并不起传热的作用，故可用实心圆棒代替它。

模型试验槽一定要安装变速电机，以便在广的转速范围内研究转速对过程结果的影响。

总之，在进行反应器放大时，工程师必须先在头脑中构思好大型反应器的基本结构，再按非几何相似放大理论设计出合理的模型试验反应器。这就是所谓在进行“放大”前，先要做好工业反应器的“缩小”工作。

（2）研究各混合参数对过程结果的影响

作出如图 7-122 那样的过程结果与搅拌功率 P 的关系图是放大研究中重要的基础工作。图中纵坐标是过程结果，横坐标是搅拌功率，所得直线的斜率在一定程度上反映了过程的机理。例如，斜率为 0.6～0.8，则表明过程结果对搅拌功率有强的依赖性，很可能是气-液传质过程；当斜率为 0.2～0.4 时，则可能有种种解释，很难肯定是某一种机理；当斜率为零时，通常认为没有必要对混合与过程的关系进行研究，但也不排除下列情况：即在转速增加时，叶轮的排量和剪切均增大，而排量对过程结果有正影响，剪切对过程结果有负影响，两者的影响

相互抵消。为进一步区分排量和剪切的影响，可在恒功率下改变桨径，桨径大者排量大而剪切小。

若所着眼的过程结果是聚合物的粒径、转化率等时，则将过程结果定量化是较方便的，而若着眼的过程结果是粘釜情况、产品手感等，要使之定量化就困难了。因此，在很多场合可作出如图 7-123 那样的过程结果和功率水平的关系图。

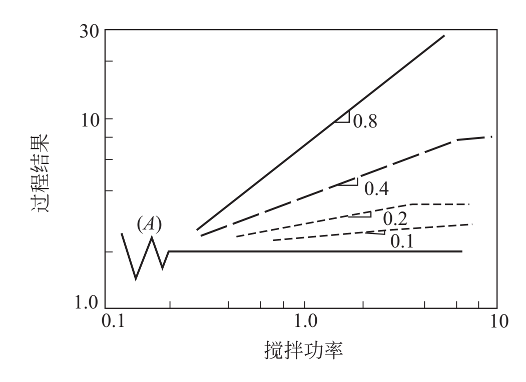


图 7-122　过程结果与搅拌功率的关系

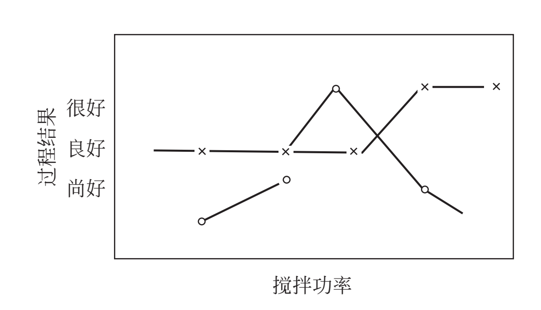


图 7-123　过程结果与搅拌功率的定性关系

当搅拌转速增加时，最大剪切率、平均剪切率、单位体积搅拌功率和流体的翻转次数都随之而增加，对于反应器的放大来说，仅有图 7-122 或图 7-123 的信息还是不够的，还必须区分每个混合参数对过程结果的影响。

图 7-124 表示了过程结果恒定的情况下 d/D 与搅拌功率的关系，图中使用了Ⅰ和Ⅱ两种搅拌叶轮，由图可见，对此两种叶轮都是以 d/D 取 1/3 为好，所需功耗最低。

由槽内流体的轴向循环流动所产生的混合为宏观混合，而由湍流流体的速度波动产生的混合为微观混合。微观混合的强度常用单位体积搅拌功率 P_V 来表征。有时，这两种混合对过程结果有不同的影响。

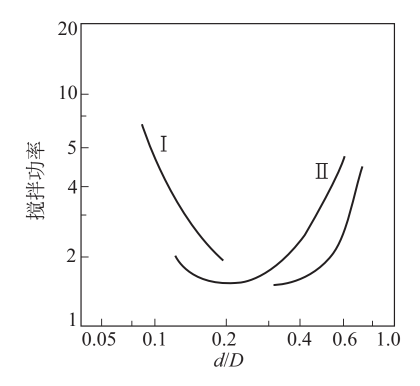


图 7-124　过程结果一定时，搅拌功率与 d/D 的关系

Oldshue 设计了一套实验方案以区分最大剪切率、平均剪切率和微观混合对过程结果的影响，见表 7-58。由表可见，按表中搅拌器的不同 d、N、b/d 值的组合进行 5 次实验，便可使三个混合参数的水平获得不同的组合，与所获过程结果对应起来，便可评价过程结果对这三个混合参数的敏感程度。表中，叶轮为平直叶涡轮，标准叶片宽度为窄叶片宽度的二倍。

表 7-58　区分混合参数对过程结果影响的实验方案

实验序号	搅拌器			混合参数		
	d	N	b/d	最大剪切率 N_d	平均剪切率 N	微观混合 P_V
1	1.0	1.0	标准	1.0	1.0	1.0
2	0.7	1.8	标准	1.3	1.8	1.0
3	1.0	1.3	窄	1.3	1.3	1.0
4	1.0	1.0	窄	1.0	1.0	0.5
5	0.8	1.3	标准	1.0	1.3	0.7

(3) 根据过程结果对混合参数的要求设计反应器

通过模型试验弄清了各混合参数与过程结果的关系，并通过冷模试验掌握了有关 N_P、N_P/N_{qd}、k_s、Nu 等混合参数的关联式，设计工业化反应器的问题也就迎刃而解了。

最后，要重复指出的是：恒翻转次数放大法由于功耗太大，一般不予采用；恒桨端线速度放大法，往往偏于不安全侧；而恒单位体积搅拌功率放大法往往偏于保守。但恒单位体积搅拌功率放大法也不能保证许多复杂过程的放大能成功。虽然 Oldshue 主张用单位体积搅拌功率 P_V 或桨端线速度 πNd 等混合参数的某个幂值恒等来放大，然而对于一些复杂的化学过程，如乳液聚合反应器放大时，只考虑一个混合参数是不够的，必须考虑多个混合参数。有时还要考虑随反应的进行，反应器中物料性质发生变化，从而要求混合参数如 P_V、πNd 等也随之变化（过程进行中搅拌转速要变化）。较好的方法是通过模型试验，弄清各混合参数对操作过程中的每一个混合步骤以及对所着眼的过程结果（如反应速度、收率、分子质量、粒径等）的影响，根据具体情况，决定放大方案。并且要在模型试验反应器中创造与工业化的大型反应器中同样差的混合条件，否则可能在实验室的模试反应器中会发现不了某些变量的影响，以致在工业化时会发生种种所谓“放大效应”的奇怪现象。

关于非几何相似放大法的实例请见 7.3.8 节中的氯乙烯悬浮聚合反应器、苯乙烯乳液聚合反应器的放大计算和 7.3.9 节中苯乙烯本体聚合反应器的放大计算部分。

7.3.7.4 关于数学模型放大

前面讨论了几何相似放大和非几何相似放大法，可见在放大方法中，几何相似放大法最简单，见表 7-57 中用实验求洗涤剂的放大准则的场合所示，该法完全是“黑箱操作”，无论是冷模还是热试，对过程的本质研究很少。然而，使用几何相似放大法时，工程技术人员往往无形中给自己划定的框框（制约）也最多，包括：

① 工业槽中的物系（配方）与模试槽中完全相同；

② 工业槽与模试槽几何相似；

③ 一旦求得放大准则，计算出一个工业槽的转速后，这个转速便不再改变。

而对于非几何相似放大来说，上述三个框框都可以打破，即准许配方有所改变（不希望太大变动配方），工业槽可与中试槽几何不相似，且在反应过程的各阶段可用不同的搅拌转速。这样就使工程技术人员有更多的手段来使工业槽中重复模试槽中的过程结果。当然。在使用非几何相似放大法时，必须对冷模、热试进行更多、更广范围的基础研究，希望对过程的本质有相当程度的理解，即使不能完全定量地描述，至少也要弄清各个混合参数对过程的定性影响。因此，非几何相似放大法可以认为是“灰箱操作”。

数学模型放大法则要求工程技术人员对过程的本质能清晰地、定量地理解，即所谓“透明的”放大法。当前国际上都致力于数学模型放大技术的研究，并已有成功的实例。当然，具体的放大方法都是企业的重大秘密。这里将日本日立公司专家于 1993 年在杭州举办的《发展中的搅拌与混合技术》研讨会上介绍的、有关聚酯树脂后缩聚反应器的数学模型放大法的流程框图，见图 7-125，进行简单的介绍。

在聚酯树脂（涤纶）后缩聚反应器中进行如下的高温可逆反应

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\left(\!-C_6H_4-COOCH_2CH_2\right)_m OH + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\left(\!-C_6H_4-COOCH_2CH_2\right)_n OH \rightleftharpoons HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\left(\!-C_6H_4-COOCH_2CH_2\right)_{m+n} OH + H_2O$$

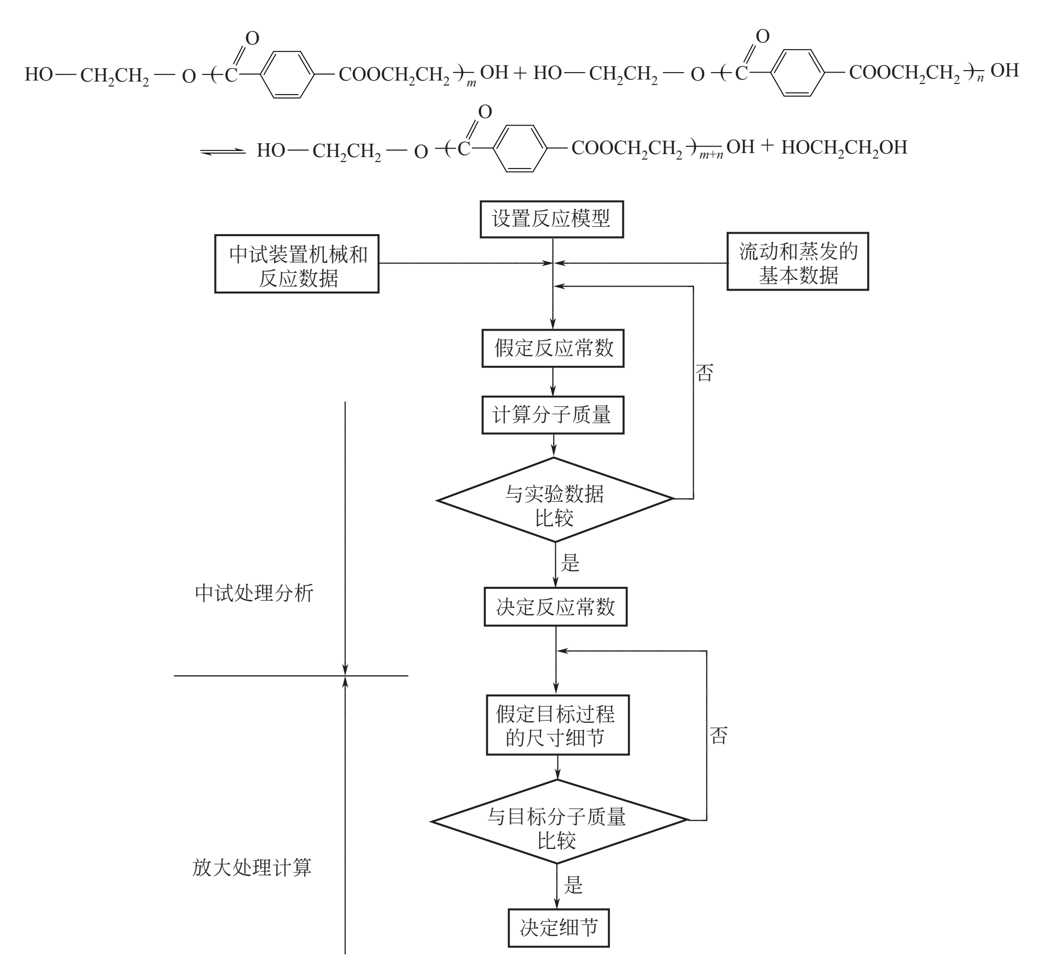


图 7-125　聚酯树脂数学模型放大

由上式可见，欲想获得高分子量的聚酯就必须最大限度地降低小分子产物水或乙二醇的浓度，以利于反应向正方向进行。具体的办法是采用高真空将小分子从系统中排除。如在 254℃要获聚合度（$m+n$）为 100 的聚酯，系统中的水浓度必须控制在 0.0047％以下。而且，为使聚酯树脂的分子量提高，在连续式反应器中还必须避免返混，为此可采用连续平推流反应器或多个串联搅拌槽式反应器。实际上，在聚合后期传质常是反应的控制因素，故反应器的设计要能提供大的传质表面和短的扩散路径，当然还要能在高真空下操作。由于在缩聚过程中物系的黏度变化很大，故在缩聚时采用多个反应槽串联的办法，如日立公司就在缩聚工序采用一个立式搅拌釜和两个卧式搅拌釜串联操作。随反应的进行聚合液的黏度增高，最终黏度达 30×10^4 mPa・s。日立公司采用卧式双轴眼镜式搅拌槽作为后聚反应器，见图 7-126，据测定，这样的一卧式搅拌槽，其停留时间分布相当于约 10 个串联的全混合槽，即一对叶片相当于一个全混槽。该反应器系半釜操作，脱除低分子的传质过程主要在气-液表面进行。使用相互啮合的眼镜状的叶片能形成较大面积的、形状复杂且不断更新的气-液表面，见图 7-127，有利于从液体表面脱除低分子物，故该反应器属表面更新型反应器。

从日立公司介绍的放大框图中可见，整个放大工作分成三个阶段，即基础研究阶段；中试阶段和工业化放大阶段。图上端的三个方框属基础研究阶段，主要任务是获得进行放大所需的最基础的数据。图中“设置反应模型”就是建立聚合过程模型框架，其中的模型参数可待定，

因为框图中还有“假定反应常数”一项；“中试装置的机械数据和反应数据”相当于搅拌转速、搅拌功率、和可逆反应的平衡常数和反应工艺等；“有关流动和蒸发的基本特性数据”包括反应器的停留时间分布、气液平衡、气液比界面积、真空度等数据。中试阶段的主要任务是以聚酯的聚合度为目标函数，通过实验和反复计算，检验所设反应模型的正确性，并解出模型参数。第三阶段虽仍以聚合度为考核放大过程的基准，但目标是决定大型聚合反应器的尺寸细节，最终完成工业化反应器的设计。

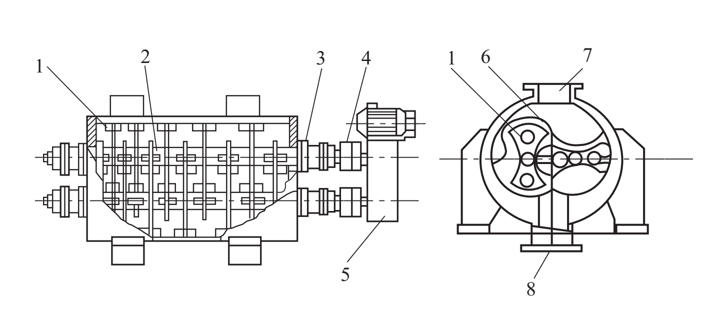


图 7-126 眼镜式叶卧式双轴聚酯后聚反应器

1—叶片；2—轴；3—轴封；4—连轴节；5—驱动装置；6—液表面；7—蒸汽出口；8—液出口



图 7-127 眼镜式叶片产生的复杂流型

作为放大过程核心的聚合过程模型应包括两个模型，聚合动力学模型和传质模型。其实，聚酯的聚合动力学模型是比较简单和成熟的，困难的是传质过程模型。可把低分子副产物的扩散速度 D_F 表示为以下各参数的函数，即

$$D_F = f(S, N, \eta, P^0, P^*, c_V, K_D)$$

式中，S 为蒸发表面积；N 为搅拌转速；η 为液体黏度；P^0 为真空度；P^* 为低分子物的蒸气压；c_V 为低分子物在液相中的浓度；K_D 是装置固有的常数。在传质计算时，大型反应器所能产生的蒸发表面积 S 是一个关键数据。

随蒸发的进行，聚合度不断增大，黏度也随之急速上升。每对叶片上的黏度不同，蒸发情况就有很大不同。故低分子易挥发物的传质过程必须按每一对叶片进行计算，把每对叶片看成是有返混的槽列模型中的一个槽。由于蒸发与反应直接有关，故聚酯的后缩聚过程是一个传质与反应耦合的复杂过程，具体的放大计算这里不予进一步展开。

综上所述现将数学模型放大的特点归纳如下。

① 数学模型放大是以大量、细致的有关动力学和传递过程的研究为基础的；

② 数学模型放大并不是只要计算便能解决放大问题，放大过程仍必须进行小试、中试和工业试验；

③ 数学模型放大一旦成功，则对整个生产过程有了非常确切和定量的理解，就有了进一步扩大规模、改进生产的巨大潜力；

④ 数学模型放大法是最先进的放大法，是混合设备设计和放大的方向。

7.3.8 悬浮聚合和乳液聚合反应器

当前，悬浮聚合常用来生产聚氯乙烯、可发性聚苯乙烯和离子交换树脂。悬浮聚合区别于乳液聚合的最大特色是其成粒机理的不同。视聚合物品种不同，悬浮聚合得到的聚合物颗粒的

粒径约在 0.05mm 至数毫米范围内，其便于过滤和干燥。而乳液聚合所得胶乳中胶粒的粒径约在 $5\times10^{-5}\sim2\times10^{-4}$mm，故乳液聚合所得胶乳，通常需进行凝聚以后才能进行离心过滤和干燥。而且，悬浮聚合对产品的粒径、粒径分布和颗粒形态要求特别苛刻，如离子交换树脂要求粒径分布非常窄；而聚氯乙烯颗粒则不仅对粒径及粒径分布有一定要求，还对粒子的颗粒形态有苛刻的要求，要求获得疏松、孔隙率高，吸收增塑剂速度快的颗粒。在讨论悬浮聚合反应器时必须对悬浮聚合的成粒过程作了较深入的分析。

对于悬浮聚合来说，配方中至少应有四样物料：① 作为连续相的水；② 作为分散相的单体（油相）；③ 油溶性引发剂；④ 溶于水相或分散于水相中的少量分散剂。

从高分子化学角度看，悬浮聚合时，每一个单体滴都成为一个进行本体聚合的场所。聚合初期由于搅拌使单体分散所形成的单体滴的大小与最终聚合物的粒径大小密切有关。对于进行着本体聚合历程的单体滴来说，液滴的温度对聚合物的分子质量和分子质量分布有很大影响，故反应器控温问题必然是聚合反应器设计中的重要问题。

随所得颗粒形态的不同，悬浮聚合又可分成两类：一类是单体与聚合物互溶的体系，如苯乙烯的悬浮聚合或制备离子交换树脂，所得粒子是光滑、透明呈珠状，称为珠状悬浮聚合，简称珠状聚合；另一类是单体与聚合物互相不溶的体系，如氯乙烯的悬浮聚合，可以得到表面粗糙、多孔的颗粒，这类称作粉状悬浮聚合。这两种悬浮聚合的成粒机理有所不同。

随悬浮聚合的进行，聚合体系的物性（如黏度、界面张力和密度等）将会发生急剧的变化，最终形成的聚合物颗粒的粒度及其分布亦随之发生变化。对成粒过程的进一步了解将有助于提高聚合操作稳定性，并能有效地控制悬浮法树脂粒度及其分布。

7.3.8.1 悬浮聚合的成粒机理

液-液分散理论所指出，在搅拌槽中，被分散的液滴仍会不断进行分散和凝并，并达到一个动态的平衡。在悬浮聚合过程中，被分散的油相液滴也会继续发生分散和凝并。然而，与纯粹的油-水分散过程不同的是：随聚合的进行，油相液滴内物料的黏度急速上升，当转化率在某一范围内时，使油相的分散发生困难，而凝并仍进行，于是导致物料结成大块而使聚合失败，若能渡过这一液滴易于发生凝并的时期，则随着转化率的进一步增高，液滴逐渐硬化，即液滴变成固体粒子。分散剂的作用就在于防止液滴凝并成大块。

分散剂通常有两类：一类是有机分散剂，典型的如聚乙烯醇、羟丙基纤维素等；另一类是无机分散剂，如硅藻土、氢氧化镁、羟基磷酸钙等的细粉。随技术的进步，这些分散剂的用量都很小，仅单体量的千分之几到万分之几。这些分散剂的作用都是减少聚合过程中油相液滴之间由碰撞而发生凝并。关于分散剂的作用在后将作进一步的介绍。

对于上述两类悬浮聚合，即使用了分散剂，在聚合初期，油相液滴的分散-凝并过程仍会进行。曾有人做过试验，在进行苯乙烯悬浮聚合时，在聚合釜中加入的已搅拌分散好、并用分散剂保护的单体滴，其中有一半是无色的，另一半是蓝色的，若在聚合过程中不发生油相液滴的再分散和凝并，则最终的聚合物颗粒必然有一半是蓝色的，另一半是无色的，然而实验得到的聚合物颗粒均是蓝色的。大岛荣次在苯乙烯悬浮聚合时，往聚合釜中加入的已分散好、并用 0.2%聚乙烯醇保护的单体滴，其中有 20%加入了引发剂，另外 80%不加引发剂。因此，若不发生液滴的再分散和凝并，聚合转化率最高只能达到 20%。结果发现当实验所用搅拌转速小于 400r/min 时，求得的分散-凝并速度几乎为零，而当搅拌转速达 600r/min 时，则分散-凝并的速度可达很高的值。他并建立了一个模型可由聚合转化率来计算其分散-凝并的速度，

图 7-128 是悬浮聚合时转化率、分散相黏度 η_d、分散速度、凝并速度和粒径的关系曲线。

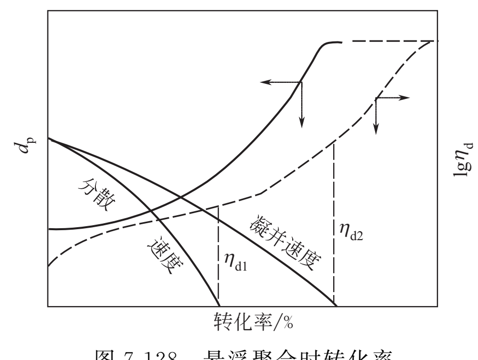


图 7-128　悬浮聚合时转化率对分散-凝并的影响

图中一条随转化率上升而上升的实线是转化率-滴径曲线，一条虚线是转化率-分散相黏度曲线。图中两条随转化率升高而下降的曲线分别是分散速度曲线和凝并速度曲线，可见分散速度随转化率的提高下降得比凝并速度快，因此滴径随转化率的增加而增大。不过当转化率较低时，滴径的增加是相当缓慢的。但当达到某一临界转化率时，即此时分散相黏度 η_d 升高至 η_{d1} 时，分散速度降至很低，凝并速度仍有相当大的数值，这时滴径急速增大。当转化率进一步升高至分散相黏度为 η_{d2} 时，则液滴逐渐硬化变成粒子，其滴径（粒径）不再增加。

由于悬浮聚合时需要产生尽可能大小均匀的粒子，而聚合形成的粒子大小又与被分散的单体滴的滴径有密切的关系，故悬浮聚合时对液-液分散的要求很高，希望得到尽可能均一的滴径分布。

上面仅从纯物理的液-液分散角度讨论了悬浮聚合时搅拌作用对成粒的影响，而实际上在悬浮聚合进行时，物性会随转化率增加而产生复杂的变化，实际的成粒过程更复杂。下面对珠状悬浮聚合和粉状悬浮聚合的成粒过程分别进行叙述。

Ⅰ. 珠状悬浮聚合的成粒机理

(1) 成粒机理

对珠状聚合过程中液滴的分散-凝并过程和聚合过程中粒径的变化的研究发现：聚合物颗粒的平均粒径随转化率的增加呈 S 形变化，且油水比（单体/水）增加或分散剂浓度降低时，其 S 形更为显著。其宏观成粒过程如图 7-129 所示可近似地分成三个阶段：

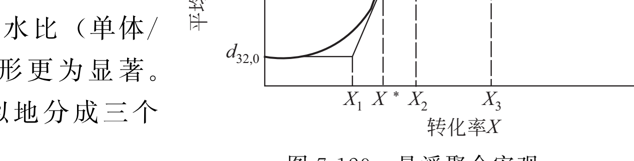


图 7-129　悬浮聚合宏观动态成粒过程

① 转化率从 0 至 X_1，体表面平均粒径 $d_{32,0}$ 为恒定值，取决于聚合前单体液滴的稳定分散；

② 转化率从 X_1 至 X_2，粒径 d_{32} 为变量，是转化率 X 的函数；

③ 转化率从 X_2 至 100%，粒径等于 $d_{32,\infty}$ 不再改变，并等于聚合结束时树脂的平均粒径。

图 7-129 中的 D_{32}-X 曲线有两个特征转化率：最大凝并转化率 X^* 和粒径恒定转化率 X_3，分别对应粒径增大的最大速率和粒径恒定值。苯乙烯的最大凝并转化率在 30%～50%，粒径恒定约在转化率 60%～80%；甲基丙烯酸甲酯的最大凝并转化率在 10%～15%，粒径恒定转化率约在 15%～25%。该两特征转化率的大小几乎只取决于聚合单体与聚合物的性质，而与分散剂用量、搅拌转速及油水比等操作参数和工艺配方无多大关系。由此可见，临界转化率的大小在极大程度上取决于由单体和聚合物性质决定的分散液滴的黏弹性；而粒子增长速度和相应的最终粒子大小及其分布取决于单体种类、操作参数及工艺配方，而与聚合动力学无关。随分散剂用量和水的比例增加，粒子增长速率减小，最终平均粒径变细。

对于珠状聚合体系，聚合物溶于单体，分散液滴可视作聚合物浓度不断增加的高分子溶液，随着反应的进行，分散液滴内高分子的聚集状态从稀溶液向浓溶液、凝胶态过渡，直至生

成玻璃态固体刚性粒子。

从湍流液-液分散体系分散相黏度 η_d 对平均滴径影响的研究发现：η_d<0.01Pa·s时，平均滴径与分散相黏度无关，仅与 We 数的−0.6 次幂成比例；当 η_d 等于 0.2～1.5Pa·s时，平均滴径比例于 $\eta_d^{0.75}$；而 η_d 等于0.01～0.2Pa·s则为过渡区，平均滴径正比于 η_d；当 η_d>1.5Pa·s，滴径变化缓慢。

对于聚合体系来说，平均粒径的变化滞后于分散相黏度的变化。对于苯乙烯聚合体系，聚合过程中分散相黏度低于 0.05Pa·s时，平均粒径缓慢增加；分散相黏度高于 3.0Pa·s，粒径不再变化；η_d 在 0.05～3.0Pa·s，平均粒径明显增加，约在 0.2～0.3Pa·s时增长最快。对于苯乙烯悬浮聚合体系这三个 η_d 值约相应于转化率 31%、74%和 46%，即约 30%出现黏着期，至 50%左右粒径增长显著，至 75%左右粒径不再变化。而对于甲基丙烯酸甲酯体系，则与这三个黏度相应的转化率约为 13%、33%和 20%。由此可见，分散相黏度基本决定了珠状悬浮聚合体系粒度变化规律，临界转化率主要取决于分散相黏度，仅是单体品种的函数。

从单元操作角度看，悬浮聚合过程可视作一分散物性（黏度、界面张力、密度）不断变化的搅拌槽内湍流液-液分散的纯物理过程。为便于分析，假定聚合时间足够长，成粒过程可看作无数个分散液滴动态平衡体系。

对于液-液湍流分散体系，存在四种能量：a. 湍动能——由搅拌输入的能量；b. 界面能——由界面张力所贡献的能量；c. 黏性能——由分散相黏性所贡献的能量；d. 弹性能——由分散相黏弹性所贡献的能量。

湍动能取决于搅拌强度，聚合过程中一般不变化。而随着聚合反应的进行，由于物性的变化，导致界面能、黏性能、弹性能的相对作用大小发生变化。根据各种能量的不同制约作用，则宏观成粒过程相应于聚合过程的三个不同阶段。

① 当转化率为 0～X_1，界面能占主导地位阶段。这是聚合前的冷搅拌阶段，在搅拌和分散剂的作用下，单体在水介质中分散形成稳定分散体系，分散剂浓度高于粒子表面完全覆盖所需临界浓度。对于这一低黏度、高油相比的分散体系，界面能占控制地位，属湍流惯性分散机理，此时体面积平均滴径 D_{32}与 We 的−0.6 次幂成正比，而与分散相黏度无关。

聚合开始，由于聚合物在液滴中形成，分散相黏度、界面张力等体系物性急剧变化，打破了原有的动态平衡，滴径大小也相应变化。

聚合初始阶段，分散剂迅速扩散至液滴表面，抑制了界面张力的增加并形成致密的凝胶吸附层以阻止液滴间的凝并。与此同时，分散相黏度的增加并不显著。因此，这一时期弹性能几乎可以忽略，黏性能的作用远小于界面能，平均粒径几乎没有增加，分散相黏度 η_d 几乎没有影响。

② 当转化率为 X_1～X_2，黏性能占主导地位。随聚合进行，液滴中聚合物浓度增高，液滴就成为聚合物胶粒，分散相黏度随转化率增加而明显增加，黏度的增幅远较表面张力的变化要大，当达到转化率 X_1 时，黏性能占控制地位。这一阶段分散相黏度的作用十分显著，平均粒径迅速增加，一旦悬浮体系失稳，便会出现雪崩式的凝并，导致出粗料，甚至结成大块。

③ 当转化率为 X_2～100%，弹性能占主导地位。转化率一步增加，胶粒的黏弹性迅速增加，并显示出一定的刚性，阻止了由于黏性能增加而引起的粒子的凝并，平均粒径增长变缓。当转化率达到 X_2 时，弹性能开始居控制地位。转化率进一步增高，则胶粒几乎呈完全刚性，粒径便恒定不变。于是聚合反应仅在胶粒内部进行，聚合体系类似于固-液悬浮体系。这时的

搅拌作用仅在于维持固-液悬浮，促进聚合热的移出。

（2）成粒过程的影响因素

① 分散剂对悬浮聚合成粒的影响。影响单体液滴的分散-凝并速度的一个重要因素是悬浮分散剂。悬浮分散剂有水溶性高分子分散剂和无机分散剂两类。水溶性高分子分散剂的作用有二：一是增加连续相的黏度，增加了液滴在连续相中运动的阻力，抑制单体滴之间的碰撞；二是这些高分子被吸附于单体滴表面，其所持有的荷电性，具有防止单体滴碰撞的作用。聚乙烯醇分散剂对苯乙烯悬浮聚合初始单体液滴大小无明显影响，而对粒子增长期的影响却十分显著，随聚乙烯醇浓度的增加，有效地阻止了液滴的凝并，从而使粒径增长减缓。

常用羟基磷酸钙、氢氧化镁、硅藻土等的细粉作为悬浮聚合的无机分散剂，这些细粉吸附在单体滴的表面，从而起到液滴之间机械隔离的作用。大岛荣次研究了无机分散剂种类对苯乙烯悬浮聚合稳定性的影响，发现单体液滴的稳定性取决于无机粉末对苯乙烯的接触角大小。接触角在40°～50°以上，则能起到稳定作用，若接触角小于此值，则不能起到稳定作用，反而促进胶粒的凝并。接触角大意味着无机粉末与油相单体的浸润性差，黏附在胶粒表面的粉末突出于水相中，此时若两个胶粒碰撞，首先是粉末之间进行接触，从而防止了胶粒油相的接触，起到机械隔离作用。工业上使用的无机分散剂都是复合的，往往还要加入少量的有机表面活性剂来增加无机粉末的吸附量，增强其稳定悬浮聚合的作用。

② 连续相黏度对悬浮聚合成粒的影响。若增高连续相的黏度，则两液滴要排开作为连续相的黏性液体进行凝并的阻力就增加，于是可有效抑制凝并速率，使液滴稳定分散，从而得到小而窄的粒径分布，允许使用的单体最大相比也可提高，也就是提高了悬浮聚合反应器的效率。

有研究表明，若把连续相的黏度 η_d 从 0.41mPa·s 增加至 1.3mPa·s，则油相对水相之比能从 0.39 提高到 0.67。

③ 叶轮位置对悬浮聚合粒径的影响。按液-液分散的双区模型，单体液滴在叶轮区受到强剪切作用而分散；从叶轮区排出进入循环区期间，有可能凝并。叶轮位置不同，将影响被排出的液滴再循环回到叶轮区的时间。实验发现，叶轮处于液深的一半处时，粒径分布最窄。当搅拌速度增加或分散剂浓度增加时，叶轮位置对粒径分布的影响减小。

④ 油-水比的影响。油-水比增加，苯乙烯初始单体滴的滴径增大，粒子增长加快，最终粒径粗。油-水比过高时，则会发生结块。

Ⅱ. 粉状悬浮聚合的成粒过程

氯乙烯、丙烯腈的悬浮聚合是典型的粉状悬浮聚合，聚合物不溶于单体中，粉状悬浮聚合具有在每个单体液滴中进行本体沉淀聚合的特征。与苯乙烯悬浮聚合不同，聚氯乙烯在悬浮聚合时的成粒过程有两个层次：一是单体滴或胶粒间的凝并，形成宏观层次的颗粒；二是在单体滴内部形成亚微观和微观层次的各种粒子。与其它树脂相比，粉状树脂颗粒形态特性更为重要。PVC 树脂产品结构由单细胞、形状规则的紧密型向多细胞、形状不规则的疏松型树脂转变，近年来更出现了适当孔率的球形树脂。

（1）宏观成粒过程

在这一层次主要是单体液滴间相互凝并的成粒过程。如果分散剂保护能力较强，颗粒不易凝并，由单个液滴聚合成最终颗粒便属于这一层次的成粒过程。

在氯乙烯悬浮聚合过程中，搅拌的剪切作用将单体分散成平均直径约 40μm 的液滴。由于聚合釜内各处搅拌强度不同，单体液滴之间存在分散-凝并过程，滴径有一定的分布，可在5～

150μm 范围内波动。水相中有分散剂存在，可防止或减弱凝并。

聚氯乙烯成粒过程较复杂，考虑了搅拌与分散剂性质的双重影响的动态成粒过程，提出了能解释形成多细胞多孔粒子、单细胞紧密粒子及结成大块的成粒的统一的聚氯乙烯成粒机理，见图 7-130。

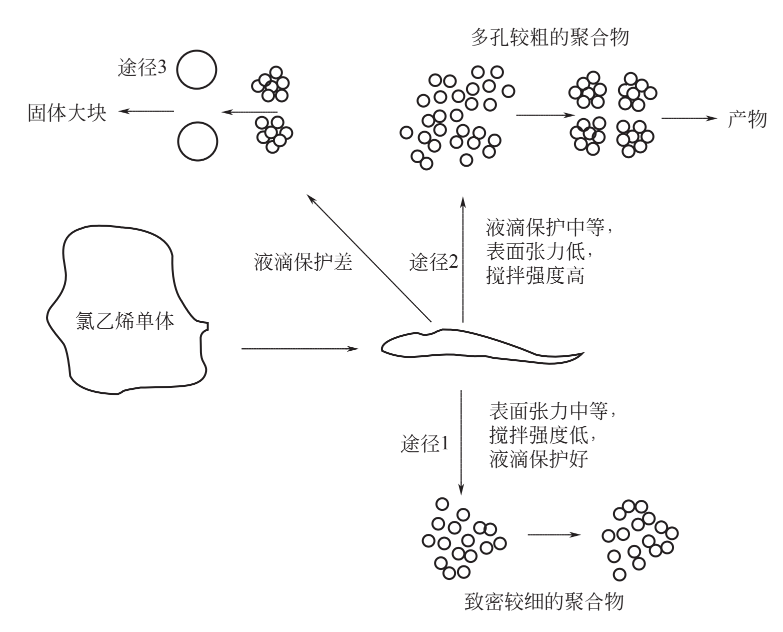


图 7-130　聚氯乙烯宏观成粒过程

搅拌强度和分散剂的不同组合，将形成不同的颗粒结构，大致有三条宏观成粒途径。

① 表面张力中等、搅拌较弱且单体液滴保护良好时，单体液滴一旦形成后就较稳定，难以凝并。在整个聚合过程中，多以独立液滴存在并进行聚合，最后形成小而致密的球形单细胞颗粒，即所谓紧密型树脂。

② 表面张力低、搅拌强度高及保护能力中等时，聚合过程中单体液滴有适度的凝并，最后形成粒度中等、孔隙度高的疏松型树脂。通常悬浮法生产的 PVC 树脂按这条途径成粒。

③ 保护能力差时，在低转化阶段，单体液滴就聚结在一起，不成颗粒，最后形成大块。这是生产中亟须避免的。

对氯乙烯悬浮聚合动态成粒过程的研究表明，随转化率增加粒径迅速增加，当转化率达到 15%后颗粒已基本固化，粒径已恒定，这一转化率也定义为临界恒定转化率。对于粉状悬浮聚合体系，树脂平均粒径随转化率的增加也呈 S 形曲线变化。聚合过程中也存在两种临界转化率，分别对应于粒径增长最大值和粒径恒定值，且这两个临界转化率几乎不受分散剂用量、搅拌转速、油水比及聚合温度的影响，而仅与聚合单体的品种有关。同时，粒径增长速率以及相应的最终粒子大小与分布取决于单体种类、操作参数及工艺配方，而与聚合动力学无关。随分散剂用量、油水比的减小，粒子增长速率减小，最终平均粒径变细。聚氯乙烯悬浮聚合时，若搅拌转速恒定，最大凝并转化率为 6%，临界恒定转化率为 15%，均比珠状悬浮聚合时的数值低。

粉状悬浮聚合的凝并程度取决于单体-聚合物胶粒的黏度或玻璃化温度、剪切场的强度以及分散剂在粒子表面吸附层的厚度。

（2）微观成粒过程

聚氯乙烯在悬浮聚合时的微观成粒过程与珠状悬浮聚合不同，聚氯乙烯并不溶于单体氯乙烯中，具有沉淀聚合的特征，常生成不透明、不规则的颗粒或粉末，且在单体滴内成粒时还将形成亚微观和微观层次的多种粒子，如图 7-131 所示。

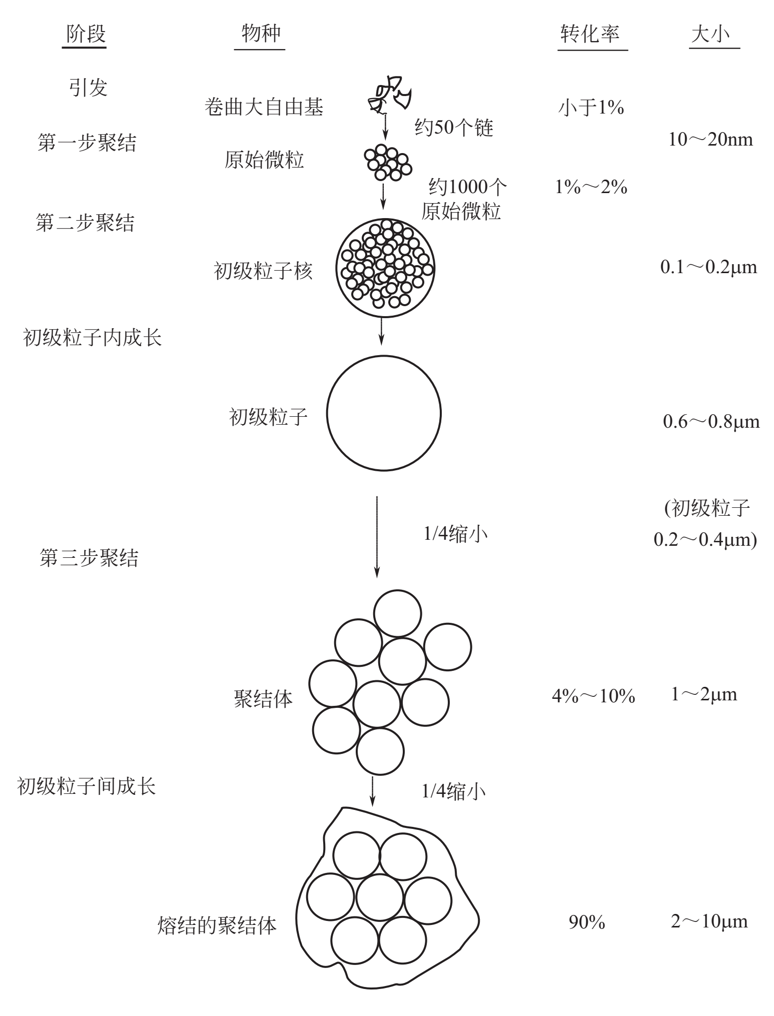


图 7-131　氯乙烯液滴内亚微观和微观层次成粒过程

聚氯乙烯链增长至聚合度约 10～30 时就有从单体中析出的倾向，当转化率在 0.1%～1% 以下的很低水平时，约 50 个链缠绕、聚结在一起而沉析出来，形成尺寸约 0.01～0.02μm 的原始微粒。原始微粒不能单独成核，很易再次凝聚。当转化率达 1%～2%的低转化率阶段，由数以千计的原始微粒作第二次凝聚，成为0.1～0.2μm的初级粒子。此时出现相分离，液滴内变得浑浊，界面处活性特高。当这些初级粒子形成后，就吸附或捕捉来自单体相的自由基而进行增长、终止，聚合反应便主要在聚氯乙烯/氯乙烯溶胀体上进行，不再形成新核。即初级粒子数不再增加，只是不断增大。初级粒子在界面处与分散剂结合，形成皮膜。此时初级粒子稳定地分散在液滴中慢慢长大。到转化率 4%～10%时，初级粒子长大到 0.2～0.4μm，这时又变得不稳定起来，进一步凝聚成 1～2μm 的凝聚体。到转化率约 85%～90%，即聚合结束时，初级粒子可长大到 0.5～1.5μm，而初级粒子的凝聚体可长大到 2～10μm。整个凝聚体的内聚力和强度也同时增加。在成粒过程中，也会因聚合温度过高或单体滴之间引发剂浓度分布

不均等因素使颗粒内部局部温度过高而使初级粒子熔结在一起，形成紧密的凝聚体，也即形成所谓的“玻璃珠”。

搅拌强度、分散剂保护能力、温度等对初级粒子和凝聚体的堆砌情况颇有影响。搅拌强度增加，可使初级粒子变细，使颗粒结构变得疏松。如分散剂在单体中分配系数大，对初级粒子有保护稳定作用，则凝聚体堆砌不甚紧密，最后可得疏松多孔的颗粒。温度升高，将加深粒子的熔结程度，因而使颗粒孔隙率降低。微观结构层次是决定最后颗粒形态最重要的一步。

微观层次颗粒结构的变化对聚氯乙烯颗粒特性有显著的影响，如内表面积、孔隙率、增塑剂吸附率、单体脱吸性能、塑化难易程度等均受其控制。要制取初级粒子聚结较疏松的树脂，希望液滴内初级粒子尽可能稳定地浮游、聚结慢。这与分散剂和表面活性剂在单体中的溶解度、胶粒与连续相的界面张力、初级粒子的荷电性等因素有关。

由此可见，对于从原始的氯乙烯单体滴形成最终的聚氯乙烯颗粒，要经过液滴内微观和亚微观层次以及液滴间宏观层次的成粒过程。这两个过程互相联系，综合结果将集中反映到树脂的疏松程度和各层次粒子间的孔隙上。

据聚氯乙烯粒子的孔径分布测定发现，其孔隙率由两类孔隙组成：一类是平均孔隙约 0.01μm，相当于初级粒子间的孔隙；另一类是平均孔隙约 1～10μm 的大孔，相当于凝聚体间的孔隙，或由胶粒聚集所造成。

（3）影响颗粒特性的因素

影响悬浮法树脂颗粒特性的主要因素有搅拌、分散剂、最终转化率、聚合温度和油水比等，在上述成粒机理的基础上，但容易理解这些因素对颗粒特性影响的方向和深度。

① 搅拌的影响。在氯乙烯悬浮聚合过程中，搅拌对 PVC 的粒径和粒径分布、孔隙率和增塑剂吸收率显著影响，但搅拌强度与分散剂性质相互补充，应加以综合考虑。

搅拌强度可用转速 N、单位体积搅拌功率 P_V、搅拌雷诺数 Re 等来表示。搅拌将从宏观到微观层次影响至树脂的颗粒特性。从分散角度看，增加搅拌强度将使液滴变细。但搅拌强度过大，将促使液滴碰撞频率增大而凝并，又使颗粒变粗。因此 PVC 颗粒直径与转速关系曲线呈马鞍形的。有一平均粒径处于最低值的临界转速。低于此值，转速增加则平均粒径变细，此时分散起主要作用；高于此临界转速，凝并开始显著起来，粒径将随转速增加而增加，最终粒径变粗。

搅拌强度还影响到颗粒的微观结构层次。随转速增加，由电镜观察发现初级粒子变细；PVC 对增塑剂的吸收率增大，见表 7-59。

表 7-59 搅拌转速对 PVC 初级粒子直径和增塑剂吸收率的影响（50L 釜）

转速/(r/min)	100	150	200	250	330	400
初级粒子直径/μm	1.5～2.5	1.5～2.0	1.0～2.0	0.8～1.2	0.5～1.0	0.5～0.8
增塑剂吸收率/%	21.6	25.4	27.0	30.3	33.2	45.5

② 分散剂。分散剂的作用：一是降低界面张力有利于液-液分散；二是具有对液滴的保护能力以减弱液滴或胶粒的凝并。氯乙烯悬浮聚合中常用的分散剂有聚乙烯醇和纤维素醚。单一分散剂很难满足上述双重作用要求，常是复配使用，有时还添加少量表面活性剂作为辅助分散剂。这些辅助分散剂能溶于单体，使初级粒子稳定，减少熔结，形成疏松骨架，从而增加内表面和孔隙率，最终可改善树脂的增塑剂吸收率和单体脱吸速率。

分散剂的种类和用量影响分散体系的表面活性，因而是决定 PVC 树脂微观结构的关键因

素。如果通过降低单体滴与水间的界面张力，减弱胶粒上的收缩力，能得到高孔隙率的产品。

通常，分散剂水溶液与单体滴之间的界面张力越小，则单体滴分散得越细，易形成较细的颗粒。分散剂保护能力越强，则所得颗粒越紧密，颗粒凝并越困难。

聚合初期，水相中分散剂迅速吸附在单体滴表面，而在水相中浓度相应降低。分散剂将在PVC树脂颗粒表面与氯乙烯发生共聚反应，最后形成皮膜。分散剂种类不同，皮膜的连续性、强度和厚度各异。而皮膜的性质对树脂的塑化速度、单体脱除速率等质量指标均有影响。近年来倾向于选用复合分散体系，并适当控制分散剂用量，合成无皮膜或不完全皮膜的树脂。

③ 转化率。要获得疏松的PVC树脂，最终转化率多控制在85%以下，甚至只有80%～82%。低转化率时，液滴表面就有一层分散剂的皮膜并与单体产生接枝共聚，使皮膜更牢固。转化率5%～15%时，液滴有凝并倾向，处于不稳定状态。转化率大于30%，皮膜强度增加，凝并减少，趋于稳定。从氯乙烯单体聚合成聚氯乙烯时体积收缩率达39%。随所用的分散剂不同，收缩的情况可分为两类：一种是使用像明胶那样界面张力高，保护能力强的分散剂，则液滴或亚颗粒均匀收缩，最后形成孔隙率很低的实心球，即所谓紧密型树脂；另一种是使用界面张力低、保护能力适中，尤其是加有适量的油溶性辅助分散剂的情况，初级粒子形成开孔结构的、比较疏松的聚结体，类似海绵结构。到某一转化率，海绵结构变得牢固起来，变成不再变形的骨架，其强度足以抵制收缩力，最后形成疏松型颗粒。

转化率低于70%～75%时，氯乙烯-聚氯乙烯体系以两相存在：一相是接近纯单体相；另一相是聚氯乙烯被氯乙烯所溶胀的聚氯乙烯富相。这阶段纯单体相的饱和蒸气压加上水的蒸汽压等于聚合釜内的压力，PVC颗粒内、外压力平衡。转化率大于70%～75%后，纯单体相消失，大部分氯乙烯单体溶胀在聚氯乙烯的富相内，其产生的氯乙烯分压将低于氯乙烯饱和蒸气压或釜的操作压力。随转化率增大，釜内压力将大于颗粒内的压力，使颗粒塌陷，表皮折叠起皱、破裂，新形成的聚氯乙烯逐步充满颗粒内部和表面的孔隙，使孔隙率降低，结构致密。因此，要制得疏松型树脂，除分散剂和搅拌条件外，还要控制转化率在85%～80%以下。

④ 聚合温度。在无链转移剂的情况下，聚合温度几乎是决定PVC分子量的唯一因素，工业上聚氯乙烯聚合温度常在45～65℃范围内。聚合温度高，聚合过程树脂粒径增长减慢，最终粒径减小。但聚合温度对粒径恒定临界转化率无明显影响。

聚合温度还影响到初级粒子层次。一般，随聚合温度增加，初级粒子变大，数目减少，熔结程度加深，从而使孔隙率减小。

⑤ 油水比。聚合过程须有足够的自由流体，可使体系黏度低，易于撤除聚合热。然而形成疏松型粒子后，内、外孔隙和颗粒粗糙的表面吸留相当量的水，使自由流体减少。如油水比太高，则体系黏度增加、传热困难，并使粒径分布变差，颗粒形状和表观密度均受影响。生产紧密型树脂时油水比可降至1∶1.2；生产疏松型树脂时油水比需高达1∶1.6到1∶2.0。

7.3.8.2　氯乙烯悬浮聚合反应器

关于悬浮聚合反应器的设计和放大将以聚氯乙烯为典型进行介绍。任何聚合反应器的设计必须以聚合动力学和聚合工艺为基础，故在讨论氯乙烯悬浮聚合反应器设计之前，需简要了解其聚合工艺。

Ⅰ. 氯乙烯悬浮聚合工艺简述

氯乙烯悬浮聚合相当于在每一个悬浮的单体滴中进行着本体聚合。其动力学行为有两个明显的特点。

(1) 聚合时链转移速率很高，因此聚合度 D_P 由链增长速率常数 k_P 和链转移速率常数 k_{tr}

之比决定，与链终止速率的关系不大，即

$$D_P \frac{k_P[P_n^*][M]}{k_{tr}[P_n^*][M]}=\frac{k_P}{k_{tr}}=9.2\times10^{-3}\exp[7400/(RT)] \tag{7-289}$$

由于这两个速度常数值都取决于温度，故 PVC 的聚合度主要与温度有关见表 7-60，一般情况 PVC 聚合度约为 700。由表可见，温度升高，分子质量降低，且粒子的空隙率也降低。

表 7-60　聚合温度对 PVC 性质的影响

温度/℃	M_n 近似值	粒子空隙率 CPA①/%	温度/℃	M_n 近似值	粒子空隙率 CPA①/%
50	67000	29	64	44000	13
57	54000	24	71	33000	7

① CPA 为冷增塑剂吸收。

(2) 聚合速率有自动加速效应。氯乙烯的聚合分三个阶段。

① 转化率为 0～0.1%时，聚合仅在单体相中进行，这阶段聚合物的生成量太少，可将其忽略。

② 转化率在 0.1%～70%的过程中，聚合在两相中进行，一相为富单体相；另一相为聚合物凝胶相（富聚合物相)，在聚合物凝胶相中聚合速度快。终止反应主要是通过两个活性链游离基扩散并彼此进行碰撞而发生的，聚合物凝胶相中黏度大，活性链游离基的扩散速率减慢，抑制了终止反应速率，所以聚合物凝胶相中的聚合速度大于单体相。

③ 当转化率大于 70%时，自由单体消失，聚合只在聚合物凝胶相中进行，由于单体消耗，该相的黏度急速上升，一度使聚合速度再次增高，以后随单体不断消耗，聚合速度逐渐下降。

对于氯乙烯悬浮聚合，只有在转化率很低时，才符合经典的游离基聚合反应速度式，即式(7-290)。谢土余等发现在高转化率下，氯乙烯的聚合速率可用式(7-291) 表示。

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_P[M]\left\{\frac{k_d[I]}{k_t}\right\}^{1/2} \tag{7-290}$$

$$\frac{dC}{dt}=\alpha+\beta C^{1/2} \tag{7-291}$$

$$\alpha=A_0[I]^j\exp[-E_a/(RT)] \tag{7-292}$$

式中，C 为转化率（%）；A_0 和 j 为方程式参数；E_a 为引发反应活化能。α 和 β 随引发剂种类而异，且都随引发剂浓度的增大而增大。β 称加速因子，它随温度的增高而降低。j 是引发剂的表观分解反应级数，其数值约为 0.5～0.85。

氯乙烯悬浮聚合的配方一般见表 7-61。

表 7-61　氯乙烯悬浮聚合的配方

成　分	质量分数	成　分	质量分数
水	100～130	悬浮剂	0.05～0.15
氯乙烯	100	引发剂	0.03～0.07

悬浮剂除了能保证聚合稳定的进行外，还对树脂的颗粒形态和空隙率有决定性的影响。常用的悬浮剂有纤维素衍生物和部分水解的聚乙烯醇（PVA）两类。常用的纤维素衍生物有羟丙基甲基纤维素（HPMC)、羟丙基纤维素（HPC)、羟乙基纤维素（HEC）和甲基纤维素

(MC)；部分水解的 PVA 的水解度一般在 70%～89%之间。水解度太高，则表面活性降低；水解度低于 70%则 PVA 将不溶于水。典型的用于 PVC 悬浮聚合的 PVA 的产品有日本合成公司的 KH-17、KH-20、LL-02 等。往往将 PVA 类与纤维素衍生物类混用，如将 HPMC 和 PVA 混用。

氯乙烯悬浮聚合用的引发剂都是油溶性引发剂，可分为三类，即过氧化二碳酸酯类、偶氮化合物类和过氧化物类。过氧化二碳酸酯类有：过氧化二碳酸二环己酯（DCPD）、过氧化二碳酸双 2-乙基己酯（EHP）等；偶氮化合物有偶氮二异丁腈（AIBN）和偶氮二异庚腈（AB-VN）等；过氧化物有过氧化十二酰类过氧化物、过氧化磺酰类过氧化物以及异丁基过氧化物类。为使聚合过程热负荷均匀化，先进的聚合工艺都使用复合引发剂，如将半衰期短的 EPH 和半衰期较长的 ABVN 复配使用。

Ⅱ. 典型氯乙烯悬浮聚合釜的结构参数

由于氯乙烯悬浮聚合均采用分批聚合法。通常，反应器的容积越大，其经济效益越好，各类聚合反应器中以 PVC 悬浮聚合反应器的容积最大，如德国 Hüls 公司的 PVC 悬浮聚合反应器的容积达 200m^3；日本信越公司的为 127m^3；我国自行开发的最大聚合反应器亦是 PVC 悬浮聚合反应器，达 80m^3。

Hüls 公司曾以年产量 16 万吨为基准对比使用 200m^3 大型聚合釜（需 4 台）和使用 20m^3 釜（需 20 台）的经济效益，见表 7-62。表中，用 20m^3 釜时的消耗作为 100%。

表 7-62　20m^3 釜与 200m^3 釜的消耗比例

对比项目	200m^3 时消耗比例/%	对比项目	200m^3 时消耗比例/%
资金投入(包括紧急处理系统)	75	公用工程消耗	90
占用场地	65	人力	50

由表 7-62 可见，大型釜的经济效益是明显的。然而，按几何相似放大的观点，随反应釜容积的增大，夹套的单位体积传热面积与釜的线尺寸成比例地下降，又由于 PVC 悬浮聚合过程中易产生粘釜物，故要求在釜内尽可能少装内冷构件，因此，对于大型釜，仅靠夹套和内冷构件进行传热肯定不能满足要求，例如，Hüls 的 200m^3 釜，在反应高峰期，夹套的撤热能力仅为热负荷的 1/4。故上述 80m^3 釜、127m^3 釜和 200m^3 釜都使用了釜顶回流冷凝器协助撤除反应热。从回流冷凝器回流下的单体滴中是不含引发剂的，这些单体滴要进行聚合只有通过与釜内悬浮着的液滴进行凝并・再分散获得引发剂后才有可能，当聚合转化率达到一定程度后，悬浮液滴的黏度增大，液滴之间的凝并・再分散便发生困难，故生产某些 PVC 牌号时，使用回流冷凝器有不便之处。另一方面，由于釜内液体蒸发时，时而发生冲料，会使回流冷凝器中的管子发生堵塞。近年来较先进的 PVC 悬浮聚合反应器不再采用釜顶回流冷凝器，如美国 Goodrich 公司的 70m^3 釜和日本神钢泛技术公司使用"内部夹套"的 45m^3 釜和 75m^3 釜和三菱重工等开发的采用双壳夹套的 PVC 悬浮聚合釜等。这些反应器都是通过种种措施强化传热，并采用先进的防粘釜技术以及使用计算机控制，减少辅助时间，大幅提高单位体积反应器的生产能力。

国内、外 PVC 悬浮聚合反应器的结构图和有关参数分别见图 7-132～图 7-138 以及表 7-63。

从图 7-132～图 7-138 可见，七种国内、外大型氯乙烯悬浮聚合反应釜结构特点有所不同。

从表 7-63 可见五种国内外大型聚合釜的单位容积月生产能力相差 1 倍以上。为何不同的聚合釜结构会使生产强度产生如此大的差别，有必要对其进行技术分析。

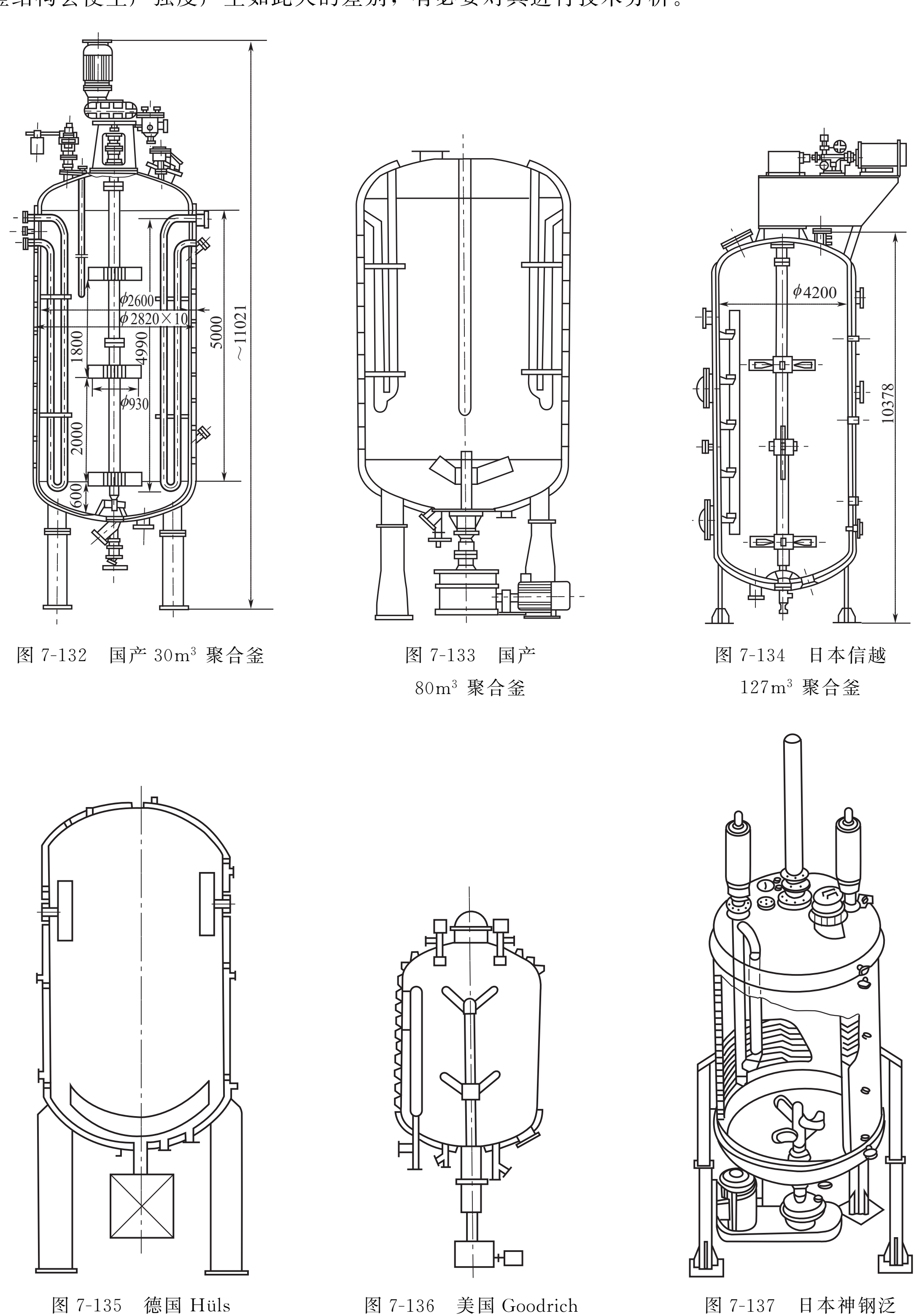


图 7-132　国产 30m³ 聚合釜

图 7-133　国产 80m³ 聚合釜

图 7-134　日本信越 127m³ 聚合釜

图 7-135　德国 Hüls 公司 200m³ 聚合釜

图 7-136　美国 Goodrich 70m³ 聚合釜

图 7-137　日本神钢泛技术公司 75m³ 釜

表 7-63　五种大型聚合釜的结构参数

项目		$80m^3$	$127m^3$	$200m^3$	$70m^3$	$75m^3$
制造国		中国	日本	德国	美国	日本
结构简图		图 7-133	图 7-134	图 7-135	图 7-136	图 7-137
釜体	釜内径 D/m	4.0	4.2	5.5	3.81	
	釜总高 H_T/m	7.0	10.05	10.0	6.834	
直筒部分长径比 L/D		1.25	1.88	约 1.32	1.293	
叶轮	型式	底伸单层 3 叶后掠式	顶伸 3 层 2 叶平桨	底伸单层 3 叶后掠式	底伸双层 3 叶后掠式	底伸双层 2 叶后掠式
	桨径/m	2.0	2.07		上:1.772 下:1.905	
	叶宽/m	0.430	0.205		上:0.195 下:0.267	
	桨间距/m		上:2.25 下:2.75		3.8	
转速/(r/min)		80	91		97	
电机容量/kW		160	310		150	
夹套	型式	螺旋折流板	螺旋折流板		筒体半管夹套；底部空心夹套，冷剂入口装有喷嘴	内部夹套
	传热系数/[W/(m^2·℃)]	744 (水-水)		260 (操作状态)		1450 (水-水)
	内构件	4 组离槽底 2m 的 D 型挡板，内通冷水	单个平挡板，与釜切线成 56°	四个靠近液面的小型平挡板	4 支圆柱形挡板，内通冷水或液氨	2 组 D 型挡板，内通冷却水
回流冷凝器		有($200m^2$)	有	有	无	无
防粘釜技术			连续聚合 200 釜		连续聚合 500 釜	
生产强度/[t/(m^3·月)]		11.46	16.4～19.7	7.7	最大 25.2	30.0

其中，美国 Goodrich 公司的 $70m^3$ 釜于 20 世纪 80 年代开发，日本神钢泛技术公司 $75m^3$ 釜是 90 年代初开发的。图 7-138 是 90 年代中日本住友重机与三菱化学和三菱化学工程三个公司共同开发的新型氯乙烯悬浮聚合反应器。其特点是采用了 7.3.1 节中的图 7-40 所示的双壳夹套，并且，其搅拌体系与国产 $80m^3$ 釜类似，将一层底伸入的三叶后掠式叶轮与上插入式的圆管状挡板配合使用。

Ⅲ. PVC悬浮聚合反应器大型化中的几个问题

(1) 长径比、挡板和叶轮型式的选择

从传热角度考虑，长径比大，有利于提高单位体积传热面积。然而，长径比大时往往需要使用多层叶轮。从流型研究结果可知，使用多层叶轮时，特别是径向流叶轮的情况，每个叶轮各有自己的“势力范围”，流体较多的是围绕着一个叶轮进行循环，从一个叶轮窜至另一个叶轮进行大循环的概率较小，因此使用多层叶轮时，轴向混合不如使用单层叶轮好。对于大型反应器，釜径往往受到运输条件的限制，如我国铁路能运送货物的最大宽度为 4m 左右，故为了使反应器达到一定的容积，长径比也不能太小。

在开发 $80m^3$ PVC 反应釜时，曾对单层、靠近槽底安装的三叶后掠式叶轮的作用高度进行

过研究，得出如下结论：

① 为了消除被称作“固体回转部”的不良混合区，必须使用挡板；

② 挡板系数高，叶轮的作用高度降低；然而，即使在全挡板条件下，单层叶轮的作用高度能大于槽径 D；

③ 为了既能消除固体回转部，又能尽可能地提高叶轮的作用高度，宜在近液面的下部安装少量挡板；

④ 单层贴近槽底安装的三叶后掠式叶轮，在与挡板的最佳组合下，在液深为 $1.63D$ 的范围内，混合是良好的，此时相当于槽体直筒部分的液高等于 $1.38D$。

设计 $80m^3$ 釜时，将 D 型挡板离槽底 2m 安装，直筒部分长径比 L/D 采用 1.25，若将 D 型挡板离槽底 3m 安装，则可将 L/D 提高至 1.30。

Hüls 公司的 $200m^3$ 釜采用单层底伸入的三叶后掠式叶轮，将四个小平挡板安装在较高位置，L/D 约为 1.32，看来其设计思想与 $80m^3$ 釜和住友重机大型釜是类似的。

神钢泛技术的 $75m^3$ 釜，采用双层二叶后掠式叶轮和两支顶伸 D 挡板，由于两层叶轮靠得很近，其效果与单层四叶叶轮差别不大，故其设计思想与上述也类似，估计 L/D 也为 1.25～1.35。

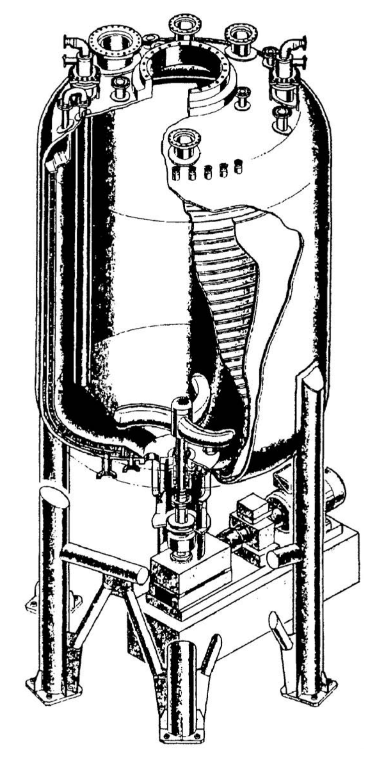


图 7-138　日本住友重机公司的大型 PVC 聚合釜

若叶轮与挡板之间距离很近，则叶端处的局部湍流强度很大，在国产 $80m^3$ 釜、Hüls 公司的 $200m^3$ 釜、神钢泛技术公司 $75m^3$ 釜和住友重机大型釜中，在叶轮高度上均无挡板，这能使釜内上、下部的湍动强度较均一。

Goodrich 的 $70m^3$ 釜的 L/D 仅 1.293，若用单层三叶后掠式叶轮式其作用高度亦是够的，但它的四支圆柱形挡板由釜底插入，若用单层叶轮必然在叶轮附近的湍流强度要比釜上部高得多，为了使釜内上、下部的湍流强度较均一，故在釜上部再用一层较小的叶轮。

信越 $127m^3$ 釜的 L/D 为 1.88，则非用多层叶轮不可。它仅用一支挡板，且挡板不是与釜壁垂直，而是与釜壁的切线形成 56°角，挡板系数 K_b 仅有 0.021。挡板系数小，可减少功耗，提高每层叶轮的作用高度，防止叶轮近傍湍动能过于集中，又能使气液界面上有较大流速，减少在气液界面处的釜壁上的粘釜物量。然而，从混合角度看，K_b 在 0.05～0.11 的范围内效果最好。挡板系数太小，固体回转部不能全部消除，釜中部仍可能残留一些不良混合区。

上述六种 $70m^3$ 以上大型 PVC 悬浮聚合反应器中的五种均采用后掠式叶轮。对于悬浮聚合，聚合初期的液-液分散对最终树脂的平均粒径和粒径分布很重要，要求叶轮有足够的剪切能力，以保证充分地液-液分散；另一方面，PVC 悬浮聚合时，控温精度要求为 0.2℃，故要求叶轮能提供强的循环混合能力。后掠式叶轮兼有剪切和循环两种功能，是悬浮聚合时理想的叶轮。近年来，国内一些引进的可发性聚苯乙烯悬浮聚合反应器，几乎也都使用双层三叶后掠式叶轮。法国 Robin 公司的大型底伸入式双层三叶后掠式搅拌机，桨径达 2.8m，两层叶轮靠得很近，叶轮用油压驱动，可进行无级调速，而且在叶片中还能通入冷却水。据 Robin 公司报道，叶轮表面作为传热面时，其表面传热系数是静止传热面的 5 倍。

$127m^3$ 釜使用三层二叶平桨，在挡板系数高的场合，这种搅拌器应是强剪切型的。然而，由于其采用很小的挡板系数，故也能获得较小的 N_P/N_{qd} 值，使之兼有良好的剪切和混合性能。

采用底伸入式叶轮可使搅拌轴长度缩短，轴径减小。如 $80m^3$ 釜，若采用顶伸入叶轮，则搅拌轴长度要超过 6m，而采用底伸入后，轴长仅为 1.2m。然而，采用底伸入式叶轮时，聚合物微粒易进入机械密封的动、静环之间，使轴封破坏。作为对策，可连续向机械密封中注水。由于氯乙烯聚合时体积要收缩，若注水量控制得好，可维持反应液液面高度基本保持不变。在与气液界面接触的釜壁上最易产生粘釜物，气液界面保持稳定，有利于减小粘釜物量。

（2）聚合热的撤除

氯乙烯的聚合热较大，在 25℃时约为 111.8×10^3 kJ/kmol（液相至凝聚态，26.7kcal/mol），开发先进的大型 PVC 悬浮聚合反应器时，无不在强化反应器的传热上下功夫。表 7-63 的五种大型悬浮聚合反应器中，以 $70m^3$ 釜和 $75m^3$ 釜的生产强度最高。$70m^3$ 釜强化传热措施有：

① 釜体直筒部分采用高效的半管螺旋夹套，与 $80m^3$ 釜和 $127m^3$ 釜所用的螺旋折流板式夹套相比，可使冷却水侧的表面传热系数提高 15%～20%。

② 底封头虽然使用空心夹套，但在冷却水入口处采用了强化传热的扰流喷嘴。与封头上布置半管夹套相比，制造方便，大幅减低成本。

③ 在四根圆柱形挡板中通入冷却水或液氨，使用液氨能大幅地提高传热温差。

④ 粘釜物的存在大幅降低传热系数。Goodrich 公司有先进的防粘釜技术，能连续聚合 500 釜不开釜盖清釜。由表 7-63 可见，$80m^3$ 釜使用螺旋折流板式夹套，釜清洁时水-水传热总系数可达 744W/(m²·℃)；而在操作状态，按 Hüls 的数据，传热总系数仅有 260W/(m²·℃)，二者的差别主要在于操作状态下釜壁上存在粘釜物。

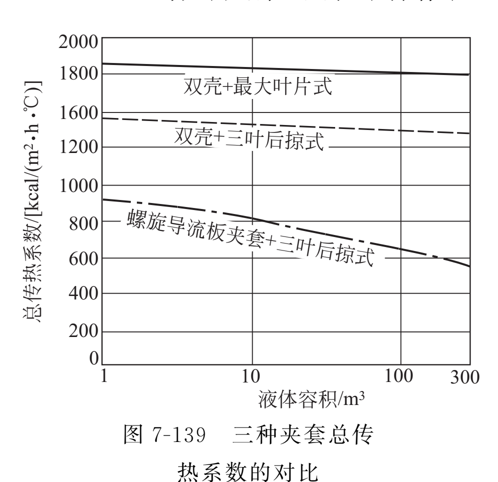


图 7-139　三种夹套总传热系数的对比

日本 $75m^3$ 釜能达到 30t/(m³·月）这样高的生产强度，主要是采用了如 7.3.1 节中图 7-39 所示的高效的内部夹套。该夹套的特点是，外壳采用厚钢板，而与反应液接触的内壁采用很薄的不锈钢板，两层钢板之间是供通冷却水的、无泄漏的矩形螺旋通道，且在釜内壁与冷却水接触的一侧镀上了防腐蚀的涂层。由于大幅地降低了金属釜壁导热的热阻，使水-水传热系数高达 1400～1500W/(m²·℃)，比通常的螺旋折流板式夹套的传热总系数高出近 1 倍。

虽然内部夹套具有很高的传热能力，但其制造过程中与反应物料接触的釜内壁上有大量焊缝，而对于悬浮聚合反应器来说，为防止粘釜，又需要在釜内壁进行镜面抛光，这样就使内部夹套的制造十分困难，难于推广。住友重机开发的双壳夹套其传热效果与内部夹套相同，而它将大量焊缝放在与物料不接触的一面，因此制造方便得多。住友重机更进一步以最大叶片式叶轮代替三叶后掠式叶轮，由于最大叶片式叶轮的叶宽远大于三叶后掠式，故釜内流体对反应器壁的传热能力更强。如图 7-139 所示，采用最大叶片式叶轮后，总传热系数（水-水）能从 1500kcal/(h·m²·℃)［1745W/(m²·K)］提高到 1800kcal/(h·m²·℃)［2039W/(m²·K)］，可适

用于近 100m³ 的、无回流冷凝器的大型氯乙烯悬浮聚合反应器。

对于大型聚合釜除了用夹套和内冷管传热以外，还能用釜顶回流冷凝器撤热，如国产 80m³ 釜、Hüls 公司 200m³ 釜和信越公司 127m³ 釜。80m³ 釜的釜顶回流冷凝器传热面积达 200m²，远超过热恒算所需传热要求；Hüls 公司的釜顶回流冷凝器传热能力达 6.28×10^{8}kJ/h，而聚合高峰期所需传热量为 2.68×10^{8}kJ/h。由于釜顶回流冷凝器的传热面积设置不受聚合釜结构的牵制，故从安全上考虑通常都采用很大的传热面。

强化反应器的传热，除了要提高传热面的总传热系数外，还要设法使整个反应周期中的热负荷尽可能地均匀。反应器的传热面积都是按最大热负荷设计的，若最大热负荷与平均热负荷相差很大，则必然在整个反应周期中，有相当大一部分的时间，反应器的传热能力未得到充分地利用。由于 PVC 聚合时有自动加速效应，当使用单一引发剂时，热负荷的分布往往很不均一。为了解决此问题，信越公司开发了复合引发剂的技术，将半衰期短的和半衰期长的引发剂复配使用，使反应激烈期的峰值降低，热负荷趋于均匀化，更有效地利用了传热面积。

Goodrich 公司 70m³ 釜和神钢泛技术公司 75m³ 釜的高生产能力还得益于有完善的计算机自控系统，尽量减少加料和出料的辅助时间，提高了反应釜的利用率。

（3）大型釜的安全对策

大型聚合反应器处理大量易燃、易爆、对环境有害的单体，遇上停电、停水等事故，若措施不当则会带来灾难性的后果。故先进的大型 PVC 反应器都有完善的计算机事故对策系统。如：

① 备有各种防止误操作的连锁系统和对加料计量的种种校核措施。

② 若仅是冷却系统发生故障或热量不能及时地撤除，则自动启动紧急脱气系统，见图 7-140，靠蒸发来撤除反应热。为了防止排放物污染环境和引起爆炸，排出物都通过冷凝收集起来。

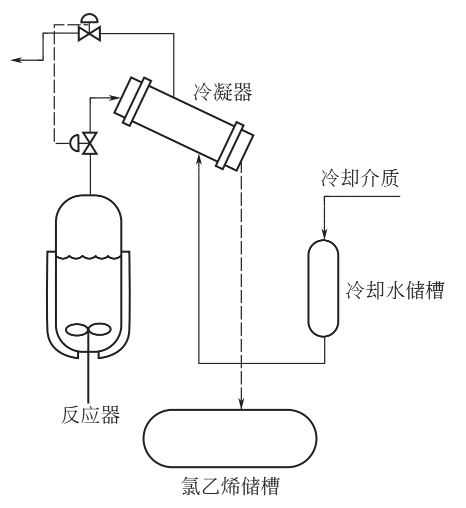


图 7-140　Hüls 公司的紧急脱气系统

③ 当总动力发生故障时，则向釜内紧急加入终止剂。信越的技术能在 3s 以内将强力的反应终止剂投入釜内，依靠残余的搅拌，和强制混合的措施，使其与反应液混合，在 10s 内使反应完全停止。加终止剂系统的动力源，必须与使反应器正常操作的动力源分开。

（4）PVC悬浮聚合反应器的放大

放大氯乙烯悬浮聚合反应器时，要求重现的两个主要的过程结果是 PVC 的相对分子质量及其分布以及聚合物粒子的颗粒形态。PVC 的相对分子质量由聚合温度决定，全槽的温度差不可超过 0.2℃。这一方面要求反应器有足够的传热能力，同时要求搅拌提供足够大的循环混合能力。另一方面，聚合初期的油水分散对 PVC 的颗粒形态有决定性的影响。如讨论非几何相似放大理论时所指出，要使油滴平均直径不变，必须使 P_V 保持恒定。氯乙烯悬浮聚合反应器的放大准则为：

① 单位体积搅拌功率 $P_V=1.0\sim1.5$kW/m³；

② 循环次数 $N_{TC}>7\text{min}^{-1}$；

③ 有足够的传热能力，及时移去聚合热。

以上的准则曾成功地用于 80m³ 氯乙烯悬浮聚合反应器的放大。

通过对 127m³ 釜和 70m³ 釜的工程分析，发现这两种大型反应器也符合上述三条准则。

在 20 世纪 60 年代，我国的 PVC 悬浮聚合反应器的容积为 13.5m³ 和 7m³。70 年代初，要将反应器放大至 30m³ 时，遇到的主要问题是传热问题。在已有的这两种反应器中，传热面仅有夹套壁。放大到 30m³ 时，若仅有夹套的传热面，则不能满足及时移去反应热的需要，于是在 30m³ 槽中加入了内冷管作为传热元件。这时，循环次数的矛盾并不突出，因为对于 30m³ 槽，当单位体积搅拌功耗大于 1kW/m³ 时，循环次数必能大于 $7min^{-1}$。由于增设了内冷管，30m³ 反应器与上述两种小型反应器的几何相似便破坏了。

在把 PVC 悬浮聚合反应器从 30m³ 进一步放大至 80m³ 时，传热和循环两方面的问题都突出起来。传热问题的解决办法是除了继续使用槽壁和内冷管换热以外，还在槽顶增设了传热面积 200m² 的回流冷凝器。

据几何相似放大理论，要使工业槽和模试槽同时保持 P_V 和 N_{TC}两者均相同是不可能的。事实上在我国的 30m³PVC 反应器中，N_{TC}远大于 $7min^{-1}$。但在 80m³ 的大型反应器中，当 $P_V=1\sim1.5kW/m^3$ 时，要使 N_{TC}能大于 $7min^{-1}$并非易事。

对于放大时的搅拌器的设计，采用了以下几项措施：

① 详细调研了有关 PVC 反应器的资料，决定采用能兼顾剪切和循环的三叶后掠式叶轮；

② 由于 80m³ 槽的内径 4m，槽体的直筒部分长 5m，若搅拌轴从槽顶伸入，则必须使用大于 6m 的长轴，这会带来机械制造上的种种困难。为此，决定采用由槽底伸入的单层叶轮，这样搅拌轴的长度仅 1.2m。同时，通过冷模试验确认了在槽底安装一层三叶后掠式叶轮时，它的混合作用高度能达槽径的 1.5 倍。

③ 在冷模试验槽中系统地研究了叶轮的 N_P 和 N_{qd}与 d/D、b/D、叶片截面形状、挡板形状及数量等因素之间的关系，在找出了最佳挡板形状和数量的基础上，得到了对于非几何相似放大十分有用的表 7-64 的数据和式(7-293)、式(7-294)

$$N_P \propto (d/D)^{-1.1}(b/D)^{0.9} \tag{7-293}$$

$$N_{qd} \propto (d/D)^{-1.1}(b/D)^{0.4} \tag{7-294}$$

表 7-64　三叶后掠式叶轮的特性参数

叶片截面	d/D	b/D	$H/D=1.65$		$H/D=1.0$		
			N_P	N_P 相对比	N_P	N_{qd}	N_P/N_{qd}
板截面	0.5	0.1	1.74	1.0	1.39	0.49	2.64
圆角矩形	0.5	0.1	1.39	0.80	1.11	0.54	2.1
椭圆	0.5	0.1	1.25	0.72	—	—	—
扁圆	0.5	0.1	1.25	0.72	0.97	0.46	2.1

注：叶片上翘角 $\alpha=15°$，后掠角 $\beta=50°$，采用 4 组 D 型挡板，挡板底端离槽底 $0.5D$，挡板离槽壁 $0.05D$。

④ 由表 7-64 可见，用普通板材制造叶片时的 N_P/N_{qd} 值大于其余三种截面形状的叶片。为在同样单位体积功耗下获得高的 N_{TC}值，宜采用 N_P/N_{qd}值小的叶轮。圆角矩形截面叶片的 N_P/N_{qd}值与扁圆截面叶片相同，但前者制造简单。

⑤ 设定多种叶轮尺寸和形状的方案进行试算，对于能同时符合单位体积搅拌功率为 1～1.5kW/m³，循环次数大于 $7min^{-1}$的予以录用。计算 N_{TC}时使用下式

$$N_{qc}=N_{qd}\{1+0.16[(D/d)^2-1]\}$$

计算结果，达到这些要求的叶轮有如表 7-65 中的三种。

表 7-65　符合放大准则的 80m³ 反应器设计方案

序号	挡板数	桨叶截面形状	桨径 /m	叶宽 /m	转速 /(r/s)	P_V /(kW/m³)	N_{TC} /min⁻¹
1	4	圆角矩形	2	0.350	1.40	1.33	7.3
2	4	圆角矩形	2	0.430	1.27	1.15	7.3
3	4	扁圆形	2	0.350	1.40	1.27	7.1

实际采用了叶片制作简单、且最省能的方案 2。经生产考核，这套非几何相似放大法是成功的。

在开发 127m³ 釜时，曾对 PVC 的平均粒径 $\overline{d}_p$、0.1m×0.1m 面积 PVC 制品中的鱼眼数 F_e 以及 PVC 粒子的凝集率 C_A 等与单位体积搅拌功率 P_V 和韦伯数 We 的关系作过研究，结果为

$$\overline{d}_p \propto We^{0.54} P_V^{-(0.45\sim0.2)} \tag{7-295}$$

$$We=\frac{\sigma^{0.6}}{N^{1.2}d^{0.3}\eta_{SP}^{0.25}} \tag{7-296}$$

式中，σ、N、d 和 η_{SP} 分别为界面张力、转速、桨径和比黏度。

$$F_e=f(We)+\alpha \tag{7-297}$$

式中　α——粘釜物混入因子。粘釜物的混入对鱼眼的发生有很大关系。

$$C_A \propto We^{-1.36} P_V^{-(0.45\sim0.2)} \tag{7-298}$$

凝集因子 C_A 减小，增塑剂吸收率增加，且干燥时间缩短。

而 Kirshbaum 对 PVC 平均粒径得如下关联式

$$\overline{d}_p \propto P_V^{-0.3}(\sum SC_iC_s)^{-0.43} \tag{7-299}$$

式中　C_i——悬浮剂种类的修正系数；

　　C_s——搅拌剪切强度的修正系数；

　　S——悬浮剂浓度，kg/m³。

由式(7-295) 和式(7-299) 可知，PVC 的粒径并不完全决定于单位体积搅拌功率。

若按式(7-295) 以保持 PVC 平均粒径不变进行放大，且取 P_V 的指数为－0.45，同时假定大釜和小釜中配方不变，可得

$$N \propto d^{-0.531}$$

由此可见，若按式(7-295) 放大，为保持放大时平均粒径不变，当大釜与小釜几何相似时，大釜的单位体积搅拌功率要大于小釜。

(5) 悬浮聚合反应器的防粘釜技术

悬浮聚合时若粘釜物多，则会减低产品收率，使产品质量恶化，如增加制品中的鱼眼，由于经常清釜而降低劳动生产率，影响工人健康，并造成环境污染。防粘釜技术先进与否，对经济效益有很大关系，如原先齐鲁石化采用信越公司的 OZ 防粘釜涂布液，约连续运转 50 釜清釜一次，采用国产 JP-01 涂布液后连续运转 150 釜清一次，全装置 8 台釜因减少清釜时间 1 年可多生产聚氯乙烯 1 万吨。事实上，使用 Goodrich 公司的 10C 涂布液可连续聚合 300～600 釜清一次，齐鲁石化使用 JP-01 涂布液试验期间，在生产低型号 PVC 树脂时可做到聚合 380 釜以上才清釜，最高纪录达 629 釜不清釜连续运转。在生产高型号 PVC 树脂时，也能做到不清

釜连续运转200釜。

影响粘釜的因素是复杂的，可举出以下几项：a. 釜壁的材质及粗糙度；b. 化学反应的因素，这与反应物的物性和使用的催化剂等有关；c. 槽内的流动状态；d. 热因素，如壁面与流体的温差，气液界面的温度波动等；e. 电的因素，如分子和离子产生的静电吸力或斥力。

为防止粘釜要综合地采取措施，可从下列几方面着手。

① 改进材质和表面糙度。搪玻璃反应器的粘釜程度要比不锈钢反应器轻得多，然而搪玻璃反应器的传热较差，且其容积不能做得很大。通常搪玻璃层的厚度为1.0～1.5mm，为了减轻粘釜，也有在不锈钢上涂上约0.5mm玻璃的情况，这适用于胶乳的防粘釜。对于丙烯酸酯系列单体的悬浮聚合，也有用衬四氟乙烯来减轻粘釜的办法。对于氯乙烯悬浮聚合，则多用不锈钢釜进行镜面抛光。表7-66为表面糙度与液体的接触角的关系。由表可见，电解研磨以后，不锈钢表面与苯乙烯单体液滴的接触角明显减小。壁面与液滴的接触角小粘釜能减轻。若表面被腐蚀，则表面粗度增加，为提高搪玻璃釜的耐腐蚀性，可将玻璃表面的Na离子用Ag离子交换，即所谓搪玻璃的银处理。电解研磨的反应釜，经长期使用后，若表面受损伤，可以采用现场电解研磨的方法使表面恢复光洁。

表7-66　表面糙度与接触角的关系

材料		研磨加工	糙度/mm-R_{max}	液滴的接触角		
				纯水	甘油	苯乙烯
不锈钢SUS304	机械研磨	#300抛光	1.9	112	103	43
		#400抛光	0.9	92	94	33
	电解研磨	EP-3 *	1.0	80	76	17
		EP-5 *	0.8	81	64	13
搪玻璃		—	0.9	7	15	不能

注：糙度的计量单位为mm，R_{max}表示最大高低不平度。

目前，国内外先进的聚合反应器很少再用人力清釜，因人力清釜会使釜内表面很快损伤，并对工人的健康和环境都不利。通常都采用5～30MPa的高压水清釜，由于高压水的冲击能相当大，使用不当也会使搪玻璃釜的釜壁变得粗糙。表7-67列出了能保持搪玻璃釜表面光洁的清釜水的喷射压力、流量和安全喷射距离之间的关系。表中的喷射用水为18℃、经过120μm的过滤器的自来水。

表7-67　向搪玻璃釜的表面喷射高压水的压力和安全距离

喷射压力/MPa	喷射流量/(L/min)	安全喷射距离/mm	喷射压力/MPa	喷射流量/(L/min)	安全喷射距离/mm
50	26	1000	20	17	300～600
30	20	600	10	12	300

② 改进传热和流动的状态。搅拌釜式聚合反应器中最易产生粘釜的部位有：a. 釜壁、搅拌轴和挡板的气液接触部位；b. 叶轮的叶根部和挡板反面的流动停滞部位；c. 正对叶轮排出流的釜壁，即受到液体强烈冲击的部位，当液滴黏性大、附着力强时更明显；d. 反应釜底的中央部分，当装底轴承支撑时特别明显。

为减少气液接触部的粘釜，可以采取的防粘釜措施有：在露出于气相的釜壁上用水喷淋；也可使这部分釜壁绝热以减少液体在这部分壁面上的蒸发；尽可能地采用满液搅拌；采用底伸入的液轮和挡板，以减少气液接触部的表面积。

为了改善流动状态，可采用小的挡板系数，使气液表面形成较大的旋涡，使表面部分的液体卷入下方，促进表面更新。挡板与槽壁之间留有间隙，不使挡板与釜壁垂直，而成倾斜地安装，或使用圆柱形挡板，以改善挡板反面的流动状况。

③ 在配方中加入能减轻粘釜的试剂。配方中加入链转移剂使在水相中生成的低聚物的表面失活或在配方中加入阻止水相聚合的阻聚剂可减轻粘釜。然而，川村认为这方法虽然简单，但可能对聚合反应产生不良影响，或使聚合物品质恶化。

也有不少专利在悬浮聚合时使用无机粉末作为悬浮剂，其优点是可以减少粘釜物量，且可减少或消除高分子悬浮剂与单体接枝形成的包覆在聚合物粒子表面的皮膜。常用的无机粉末有氢氧化镁、磷酸钙、羟基磷酸钙、碳酸钙、草酸钙、高岭土和膨润土等，这些无机粉末往往与少量低分子表面活性剂或与少量聚乙烯醇、水溶性纤维素混用。无机悬浮剂已在悬浮聚合法生产聚苯乙烯和可发性聚苯乙烯时得到广泛的应用，也有许多用于氯乙烯悬浮聚合的专利。

④ 使用防粘釜涂布剂。使用防粘釜涂布剂是防粘釜的最有效措施，文献中综述了数十个有关涂布剂的专利。

通常，防粘釜涂布剂是由憎油性物质，与单体及聚合物有相同电荷、又具有捕捉游离基功能或亲水性的物质所组成。防粘釜涂布剂应具备如下三个重要机能。

a. 附着性强。涂布剂必须与釜壁有强的附着性，使涂布剂能持续地发挥效果。若涂布剂易于被溶解能力强的单体溶解或易从釜壁脱落，则必然会对聚合反应产生不利的影响。

b. 亲水性。若在釜壁上涂布亲油性物质，则单体易向壁面附着，并在壁面上聚合，从而形成粘釜物。因此，必须用亲水性强的物质涂布，使壁面对水有强的浸润性，并在壁面形成水膜，阻碍单体到壁面上聚合，也阻挡聚合物与壁面接近，从而获得好的防粘釜效果。作为亲水基团以—OH、—NH_2、—NH 等为好。

c. 具有捕捉游离基的功能。希望使用有阻聚能力，且非溶解性的物质，并使其能附着在壁面上，以发挥持续的作用。

满足上述性能的化合物是很有限的，高效的涂布剂配方均是各企业的机密。

先进的大型聚合釜都有完善的自动喷涂防粘釜涂布液的机构。

7.3.8.3 乳液聚合反应器

乳液聚合广泛用于生产涂料、黏合剂、合成橡胶和塑料。乳液聚合可用分批式、半连续式和连续式进行，其中半连续式由于能通过分批加料控制反应速度，共聚物的组成、粒径分布和含固量等，特别适合于生产多元共聚物，如 ABS、MBS、AAS 等。由于绝大多数乳液聚合体系的黏度较低，撤除聚合热方便，其反应器的结构也较简单。

Ⅰ. 几类工业化的乳液聚合反应器

(1) 分批式乳液聚合反应器

涂料和黏合剂多用分批式反应器进行聚合，反应热的撤除方式除了用夹套和内冷管外，通常还用釜顶冷凝冷却器。

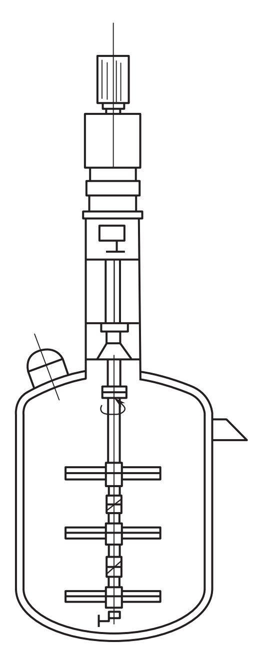


图 7-141　综研公司的分批式聚合反应器

日本综研公司的生产涂料和黏合剂用标准乳液聚合反应器如图 7-141 所示，釜内无内冷构件，以减少粘釜的麻烦，但必要时也可放入内冷管。

美国 Brighton 公司的用于分批式乳液聚合和悬浮聚合的反应器结构见图 7-142，其系列产

品的规格见表 7-68。容积小于 $50m^3$ 时该反应器采用底伸式单层二叶斜桨，当容积大于 $50m^3$ 时，采用双层搅拌桨。夹套均为螺旋导流板结构，并有底伸式圆柱形内冷管协助撤除反应热，内冷管兼有挡板的作用。由表可见，不论釜容积的大小，夹套宽度都是 75mm；单位体积的电机容量为 1.85～2.0kW/m^3；桨径与釜径之比 d/D 为 0.41～0.36，小容积反应器的 d/D 值略大；容积 $38m^3$ 以下时，釜体直筒部分的长径比为 1.0，两种大容积釜由于采用双层桨，长径比分别为 1.33 和 1.75。容积最大的 $75m^3$ 釜采用该系列中最大长径比的原因是为了获得较多的传热面积。

表 7-68　Brighton 乳聚反应器的构参数

容　积	电机容量	结　构　参　数			
m^3	kW	D	L	D_0	d
20	37	2.75	2.75	2.90	1.14
30	56	3.20	3.20	3.35	1.24
38	75	3.50	3.50	3.66	1.32
58	110	3.66	4.88	3.81	1.30
75	150	3.66	6.40	3.81	1.37

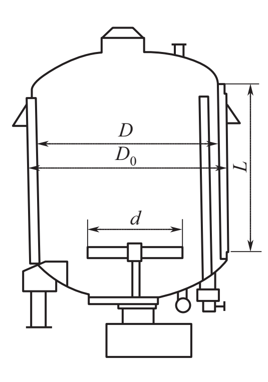


图 7-142　Brighton 的分批式乳聚反应器

（2）装有大量内冷管的乳液聚合反应器

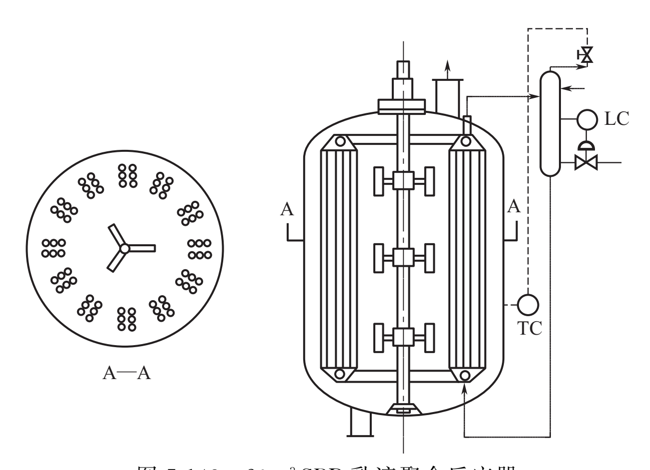


图 7-143　$20m^3$ SBR 乳液聚合反应器

生产丁苯橡胶、丁腈橡胶及各种丁苯胶乳（羧基丁苯胶乳、ABS 用丁苯胶乳和 MBS 用丁苯胶乳等）的大型乳液聚合反应器中都有大量内冷管，且其搅拌器的型式大多为布鲁马金式（或其变型）。如图 7-143 所示的 $20m^3$ 丁苯橡胶（SBR）聚合釜，该反应釜内径 2.75m，釜体直筒部分高 3m，采用三层直径为 1m 的三叶布鲁马金式叶轮，转速 100r/min，釜内设 216 支外径为 32mm、长 2.5m 的内冷管。这类反应器可进行连续聚合也可进行分批式聚合。在生产乳聚丁苯橡胶时，由 6～8 台反应器串联操作；生产羧基丁苯胶乳、MBS 用胶乳时，则分批式操作。生产 SBR 时，由于聚合温度约为 5℃，在内冷管内用液氨蒸发撤除反应热。只有聚合体系不易产生挂胶的场合才能使用这类多内冷管式搅拌槽进行乳液聚合。$30m^3$ 和 $45m^3$ 的乳聚丁苯橡胶反应器的主要技术参数如表 7-69 所示。这些聚合釜都不使用夹套，这是因为内冷管的传热面积与夹套相比要大得多，再使用夹套，传热面增加不大，但使制造成本提高，并使冷却剂的流路复杂化。

Ⅱ. 乳液聚合反应器的放大

（1）乳液聚合工艺简述

乳液聚合的机理与悬浮聚合不同，虽然在聚合初期与悬浮聚合一样需要将单体分散于水

表 7-69　两个大型丁苯橡胶乳液聚合反应器的主要技术参数

容积 V/m^3	45	30	单位体积传热面/(m^2/m^3)	3.56	3.78
槽径 D/m	3.0	3.1	搅拌器形式	四层三叶布鲁马金式	三层四叶布鲁马金式
长径比	1.8	1.0	搅拌转速/(r/min)	100	73
桨径 d/m	0.95	1.21	电机功率/kW	45	37
传热元件	无夹套，用160支内冷管	无夹套，用416支内冷管	聚合温度/℃	5～8	5～8

中，然而聚合反应的场所并不在单体滴中，而是在水相中的、由乳化剂形成的胶束中，被分散的单体滴只起到单体储仓的作用。按经典的乳液聚合机理，单体首先扩散到水中，再从水中进入胶束，然后在胶束中进行聚合。单体从水中进入胶束的速度很快，而从单体滴扩散入水中的速度较慢。而单体从单体滴向水中的扩散速度主要决定于单体滴与水的界面积，单体滴越小，同样质量的单体其界面积越大。为了保证乳液聚合的必要速度，必须使单体滴分散至相当小的滴径，有人指出苯乙烯乳液聚合时，聚合初期要使单体滴的滴径小于 0.1mm。随着聚合的进行，单体滴越来越小，直至单体滴全部消失。因此，乳液聚合时对液-液分散所获油相液滴的均匀性的要求比悬浮聚合低。

乳液聚合时，使用的乳化剂量常达百分之几，比悬浮聚合时所用的分散剂多得多。乳化剂的存在，使油水两相的界面张力大大降低，因此乳液聚合时分散单体需要的能耗要比悬浮聚合时小。如氯乙烯悬浮聚合的单位体积搅拌功率常在 1.0～1.5kW/m^3，而苯乙烯系的乳液聚合的搅拌功率只需 0.5～0.8kW/m^3。

在乳液聚合的配方中至少有四种物料：作为连续相的水，作为分散相的单体，水溶性引发剂和乳化剂。可用乳聚丁苯橡胶作为典型来介绍一下乳液聚合的工艺。

丁苯橡胶采用低温（5℃）乳液聚合工艺，以丁二烯、苯乙烯为主要原料，过氧化氢二异丙苯为引发剂，甲醛次硫酸氢钠和乙二胺四乙酸盐为活化剂，歧化松香酸钾和脂肪酸钠混合皂液为乳化剂，水为分散介质，用共聚方法生产丁苯胶乳，然后经单体回收、胶乳掺合（或充油）、无盐凝聚与后处理生产块状丁苯橡胶。为控制分子质量还要使用叔十二碳硫醇（$R'SH$）作为分子量调节剂，为控制转化率要用福美钠（$RS''Na$）作终止剂。

丁二烯与苯乙烯在由氧化还原引发体系产生的自由基引发下生成高分子共聚物。乳聚丁苯橡胶中的丁二烯和苯乙烯两种单体链节在共聚物大分子中呈无规分布。丁二烯的加成反应约80%发生在1,4位置；其中1,4位上的链节又有顺式和反式两种构型。此外尚有支化和交联结构存在，共聚物大分子中丁二烯的顺式-1,4-结构占 12.3%，反式-1,4-结构占 71.8%，1,2-结构占 15.8%。由于丁苯橡胶分子中含有双键，如果反应控制不当可能产生支链和交链结构，出现不易溶解的凝胶，因此生产过程中必须严格控制原料质量，防止含有双键的杂质带入系统。生产过程中采用分批加乳化剂和用增量法加入分子质量调节剂的方法，来避免聚合后期因调节剂不足出现分子质量急剧上升、形成支化或凝胶的缺点。

虽然制造丁苯橡胶时的共聚动力学和聚合工艺远比氯乙烯悬浮均聚复杂，然而在中试确定了聚合工艺的基础上，进行设计和放大乳液聚合反应器时，只要对与搅拌有关的技术因素进行工程分析就可以了。主要分析搅拌与乳液聚合反应速率、胶乳粒径控制、温度控制及保持全槽温度均一性之间的关系。由于苯乙烯和丁二烯均很难溶于水，故可把上述这些因素用简单的苯乙烯乳液均聚过程来模拟、分析。为使问题进一步简化，这里仅讨论苯乙烯分批式乳液聚合反应器的设计和放大，其实，以下的分析对连续式乳液聚合反应器也适用。

（2）搅拌与乳液聚合速率的关系

对于苯乙烯那样的难溶于水的单体，其乳聚机理可用 Smith-Ewart 理论来描述。在经过成核期之后（转化率约 10%），聚合物粒子数达到稳定，此时聚合速率 R_P 可用下式表示。

$$R_P = k_P[M]_P N_0 / 2N_A \tag{7-300}$$

式中 k_P——增长速率常数，1/s；

$[M]_P$——聚合物粒子中的单体浓度，kg/m³；

N_0——单位容积中的聚合物粒子数；

N_A——阿佛伽德罗常数。

由上式可见，搅拌对聚合速率的影响是通过对 N_0 和 $[M]_P$ 的影响起作用的。

在引发剂和乳化剂种类一定的情况下，下列比例关系成立。

$$N_0 \propto I_0^{2/5} S_e^{3/5} \tag{7-301}$$

$$S_e = S_0 - CMC - S_M \tag{7-302}$$

式中 CMC——临界胶束浓度，kg/m³；

I_0——引发剂浓度，kg/m³；

S_e——有效乳化剂浓度，kg/m³；

S_M——吸附在单体滴表面上的乳化剂浓度，kg/m³。

$[M]_P$ 的大小决定于单体从单体滴向胶乳粒子的扩散速度。单体从单体滴向胶乳粒子的扩散是分两步进行的，一是单体从单体滴向水中的扩散，二是单体从水中向胶乳粒的扩散，研究表明，第二步扩散进行得非常快，控制步骤是单体从单体滴向水中的扩散速率 E。影响 E 的因素也有二，一是单体滴与水之间的相界面积 a，二是液-液传质系数 k_d，事实上搅拌对 k_d 的影响甚小，搅拌强度增加，液滴平均粒径减小，即 a 增大，于是 E、$[M]_P$ 也增大，聚合反应速率就提高。若搅拌强度太低，单体和水发生相分离，则反应速率很低，此时提高搅拌转速可提高聚合反应速率，即反应速率由扩散速率控制；若搅拌转速很高，单体极度细分化，a 激增，$[M]_P$ 达到极大值，这时再进一步提高搅拌转速，聚合反应速度不再增加，即达到了所谓反应速率控制阶段。据原田诚估算，对于苯乙烯乳液聚合，当单体滴直径小于 0.1mm 便进入反应速率控制阶段。

搅拌强度对有效乳化剂浓度 S_e 的影响是通过搅拌对 S_M 的影响来实现的。据 Nomura 的研究结果，在有乳化剂存在下，苯乙烯单体滴的平均滴径 d_M 可按下式求取。

$$d_M = 10.5(0.15 + 1.4S_0^{-3/2})(N^3 d^2)^{-1/4} \tag{7-303}$$

可见，搅拌转速越大，单体滴径越小，而且在几何相似和配方不变的条件下，要获得相同单体滴平均直径的放大法是保持单位体积搅拌功耗恒定。

由于 d_M 减小，S_M 就增大，S_e 随之减小，按式（7-301），N_0 便减小，从此角度考虑，随搅拌强度的提高，聚合反应速率降低。

综合上述两个因素，搅拌对聚合反应速率的影响可归结如下：在扩散控制阶段，提高搅拌转速，则聚合反应速率增加；在反应速率控制阶段，提高搅拌转速，则聚合反应速率减慢。

（3）搅拌对胶乳粒径的影响

若使工业反应器与模试反应器中的转化率相同，聚合体系中的粒子数 N_0 大则所得胶乳的平均粒径小，反之亦然。由于 N_0 与 $S_e^{3/5}$ 成正比，而 S_e 又符合式(7-302）的关系，因此在转化率不变的前提下改变 S_0、CMC、S_M 中的任一项均能改变粒径。如提高配方中的乳化剂用

量能使胶乳粒径减小。在配方中加入适量的电解质能使 CMC 减小，也就使粒径减小。若配方中乳化剂对水的重量比不变，提高水相对油相的体积比（也相应地提高了乳化剂对油相的重量比）亦可使胶乳粒径减小。还有，增大搅拌强度，使 d_M 减小，以致 S_e 减小，这可导致粒径增大。Hansen 等曾用均化器来改变单体滴的直径，观察均化程度对胶乳粒径的影响，发现单体滴直径减小时，胶乳粒径确能增大。当单体滴直径减至很小时，乳化剂几乎都被吸附到单体滴表面，使水相中乳化剂浓度小于 CMC，由此不能产生胶束，此时聚合机理发生变化，在油相中引发成核（相当于悬浮聚合）。这样所得的胶乳粒径甚至可比正常乳液聚合下的更小。

搅拌强度过高能促进聚沉，使胶乳粒径增大，甚至产生破乳。一般认为破乳主要与槽中的最大剪切率有关，而桨端线速度是一个表征最大剪切率的混合参数。从防止破乳角度对乳聚反应器进行放大时，应采用 N_d 恒等的放大法。

由上分析可知，对于正常的乳液聚合，提高搅拌强度，总是使胶乳粒径增大。

（4）搅拌对乳液聚合反应器中混合和传热的影响

为了使乳液聚合反应器内温度均一，必须使槽内有足够的轴向循环能力。与悬乳聚合时相同，放大时应根据对温度的均一性要求，确定最小的循环次数（或翻转次数）值。

乳液聚合的反应速率较快，且往往在最初的1～2h内达至较高的转化率，即在聚合初期传热问题十分突出。由于搅拌转速主要根据胶乳的粒径和防止破乳等因素来决定，因此一般不用提高转速的办法来强化传热，而可用增加传热面或加大传热温差等措施。如某个较先进的 $30m^3$ 丁苯橡胶聚合反应器竟使用了400多根内冷管。生产 ABS、MBS 和羧基丁苯胶乳的乳聚反应器也都使用大量内冷管。所以，有大量内冷管的搅拌槽式反应器的传热研究对乳液聚合反应器的放大很重要。

对于工艺上允许用回流冷凝器的乳液聚合反应，则应首先考虑用回流冷凝器来解决传热问题。许多用乳液聚合法制造涂料（如乳聚丙烯酸酯类或醋酸乙烯类涂料）的反应器都装有回流冷凝换热器。回流冷凝器的传热面积的增减与反应器内的搅拌过程的无关，这样可把搅拌问题和传热问题分开解决，使反应器的设计和放大有更大的自由度。这条原则也适用于其它聚合反应器的设计和放大。

（5）苯乙烯间歇乳液聚合的放大法

① 乳液聚合反应器的叶轮选型。湍流用搅拌叶轮分径向流型和轴向流型两大类。在乳液聚合初期，搅拌的主要目的之一是进行液-液分散，需要叶轮对流体提供足够大的剪切力。在使用多内冷管的场合，为了使远离叶轮的内冷管附近的流体也获得足够的湍动能，希望叶轮能产生强有力的径向流。另一方面，为了使反应器内各处温度保持均一，又希望叶轮能产生足够强的循环流。综合上述要求，对于装有多内冷管的乳液聚合反应器，希望使用循环能力较强的径向流叶轮。表7-70表明布鲁马金式和三叶后掠式叶轮既以径向流为主，N_P/N_{qd} 值又较小，即具有较强的轴向循环能力。所以，这类乳聚反应器多采用布鲁马金式叶轮。桥本曾强调指出，45°折叶涡轮不适合于丁苯乳聚反应器。

表 7-70　四种叶轮的 N_P/N_{qd} 值

叶轮型式	六叶直叶涡轮	三叶后掠式	四叶45°布鲁马金式	三叶45°折叶涡轮	A310	三叶船舶推进式
流型	径向流	径向、轴向流兼有，径向流为主	径向、轴向流兼有，径向流为主	径向、轴向流兼有，轴向流为主	轴向流	轴向流

续表

叶轮型式	六叶直叶涡轮	三叶后掠式	四叶45°布鲁马金式	三叶45°折叶涡轮	A310	三叶船舶推进式
d/D	0.45	0.53	0.50	0.54	0.50	0.50
有无挡板	有	有	有	有	无	无
N_P/N_{qd}	5.85	2.99	2.30	1.89	0.92	0.84

② 乳液聚合反应器的放大准则。综上所述，苯乙烯乳液聚合的放大法归结为必须同时满足以下五项：

a. 工业反应器的搅拌转速必须高于能摆脱扩散控制的临界转速 N_1，即不仅要大于液-液分散的临界转速，还须使单体平均滴径小于 0.1mm。

b. 工业反应器的搅拌转速必须满足使循环次数大于能达到所需混合要求的最低循环次数，记满足此要求的最低转速为 N_2。

c. 工业反应器的搅拌转速不能过高，必须使桨端线速度 πNd 小于开始产生破乳的桨端线速度，记开始产生破乳时的转速为 N_3。

d. 为了使放大时反应器内的有效乳化剂浓度不变，以使工业反应器中的聚合反应速度能与模试槽中相同，需使 d_M 在放大时保持不变。据 Nomura 的研究结果可用保持单位体积搅拌功率相等来计算工业反应器的转速，记由此算得的转速为 N_4。

e. 工业反应器的传热能力必须满足反应激烈期的撤热要求。若反应器的传热能力不足，可通过加设回流冷凝器、内冷管或加大传热温差的办法来解决。

上述 a 和 d 项是一致的，故 N_1 等于 N_4。

留下的四项要求有时是会有矛盾的，可按下法协调矛盾。

a. 若 $N_3>N_4>N_2$，则该乳聚反应器的搅拌器设计可按 PV 恒定进行放大。

b. 若 $N_3>N_2>N_4$，则循环不足的问题必须予以解决。解决的方法之一是采用 N_P/N_{qd} 更小的搅拌叶轮。对于反应器内具有大量内冷管的场合，不宜使用像船舶推进器那样的轴向流叶轮，因为它排出的轴向流不易进入内冷管组深处，使部分内冷管不能起到良好的撤热作用。

c. 若改变叶轮型式的方法行不通，则将工业反应器的转速取 N_2，此时流体的循环量达到了要求，但由于单体滴平均滴径小于模试槽，会使工业反应器中的胶乳粒径大于模试槽中的，为此可用增加乳化剂用量或增大水油比的方法加以调整，以使在放大时保持胶乳粒径与模试槽中相同。

d. 若 N_4 和 N_2 都大于 N_3，则这个乳液聚合体系极易破乳，使用一般的放大法很难实现工业化。最好的办法是改进乳化剂体系，提高体系的抗剪切破乳能力。另一个解决办法是在聚合过程中改变搅拌转速。因为胶乳的聚沉速度随转化率增大而增大，即在聚合初期，剪切破乳较难发生。而单体的分散和强化传热的要求均在聚合前期较为突出，故在反应开始前的单体分散阶段（冷搅拌阶段）可采用强搅拌；在反应前期采用中等强度的搅拌以保证单体滴的分散；在反应后期采用缓慢的搅拌，仅维持必要的传热、混合能力，同时尽可能避免剪切破乳发生。

上述 N_1、N_2、N_4 可通过冷模研究所得的各种关联式求得，开始破乳时的临界桨端线速度须通过热模试验求得。

7.3.9 溶液聚合和均相本体聚合反应器

在设计和放大聚合反应器时，可将溶液聚合、均相本体聚合和缩聚作为一类反应器来考虑，都属处理高黏流体的聚合反应器，这三种聚合反应的工程特性非常相似，有下列两大

特点。

① 聚合过程中体系的黏度变化很大，聚合初期物料黏度接近单体或溶剂的黏度，一般为数 mPa·s左右，而聚合后期物料黏度可达数万 mPa·s。如苯乙烯、丁二烯和己烷在常温下其黏度均小于 1mPa·s；而在聚合结束时某些牌号顺丁橡胶的胶液的表观黏度达 20～40Pa·s；涤纶缩聚时后聚反应器中的黏度达 300Pa·s。

② 在溶液聚合后要进行脱溶剂，在进行均相本体聚合后要脱除未聚合的单体，缩聚时要脱除反应产生的低分子物。这三者都是从高黏液体中脱除低分子物质的传质过程。

设计处理高黏流体的聚合反应器时，物料的混合、传热是最重要的工程要素，而作为整个聚合装置，脱挥过程也十分重要。另外，在设计半连续聚合反应器时要考虑反应器内物料的高度随聚合过程的变化；设计连续式反应器时还要考虑停留时间分布。

7.3.9.1　高黏流体聚合反应器的选型

若聚合后期的黏度不太高，溶液聚合不难实现，其反应器的结构也较简单。日本综研公司用于生产涂料的丙烯酸溶液聚合釜，使用的是简单的多层桨式叶轮。聚合热除了靠盘管和夹套撤除外，很大一部分热量靠溶剂或单体的蒸发由釜顶冷凝冷却器撤出。但是，若釜内物料的黏度很大，则它与由冷凝冷却器流下的低黏溶剂或单体的混合也甚困难，用这种简单的搅拌器就不可能获得好的效果。这种场合也可使用 MIG 式或 INTERMIG 式搅拌器（见 7.3.2 节中的图 7-47 和图 7-48）。国内曾成功地把 MIG 式搅拌器用于热塑性弹性体 SBS 树脂溶液聚合反应器。

在进行分批式或半连续聚合时，若聚合过程中物料的黏度变化很大，则搅拌器的选型十分重要。

如 7.3.2 节中的表 7-32 所示，在传统的搅拌叶轮中，只有锚式叶轮可适用于较广的黏度范围，而锚式叶轮只能用于对混合要求较低的场合，用于聚合反应器不很适合。

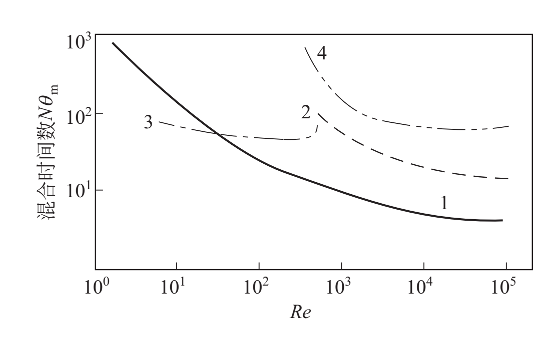


图 7-144　泛能式叶轮与其它三种叶轮的混合能力对比

1—泛能式；2—三叶后掠式；3—螺带式；4—锚式

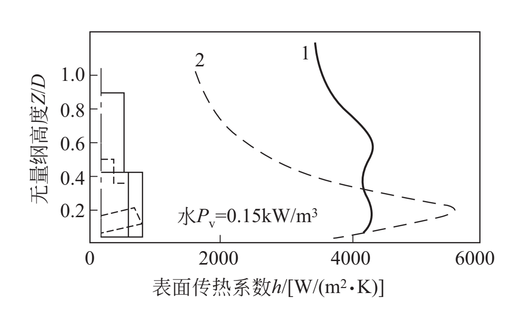


图 7-145　泛能式叶轮与三叶后掠式叶轮的表面传热系数的对比

1—泛能式；2—三叶后掠式

日本于 20 世纪 90 年代开发的三种新型搅拌叶轮，即最大叶片式、泛能式和叶片组合式叶轮（见 7.3.2 节中的图 7-54～图 7-56）适用的黏度范围为$1\sim10^5$ mPa·s，按理对于分批式或半连续式高黏流体聚合反应器十分合适。图 7-144～图 7-148 分别是这些新型叶轮与传统叶轮的混合和传热效果的对比。然而，若聚合过程会产生粘釜物，则这三种新型叶轮在传热方面就无能为力了。

连续聚合反应器在工程上除了要考虑混合和传热问题外，还须考虑停留时间分布。对于像

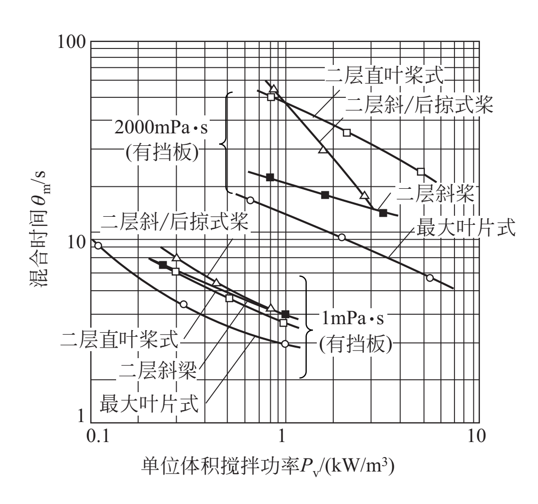


图 7-146　各叶轮在低黏液体中的混合时间

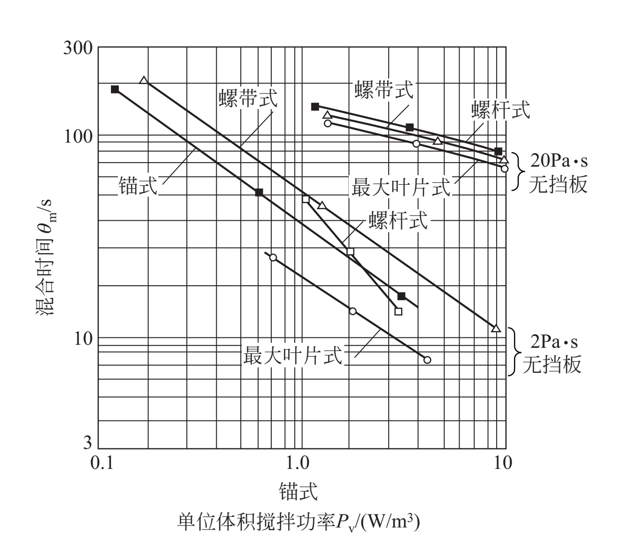


图 7-147　各叶轮在高黏液体中的混合时间

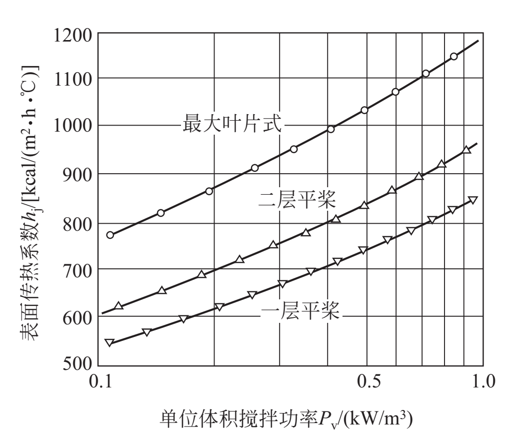


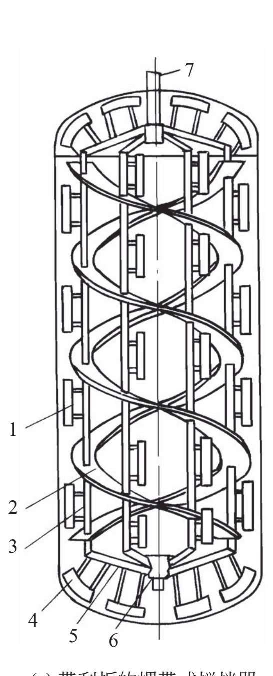
图 7-148　最大叶片式叶轮与桨式叶轮的表面传热系数的对比

锂系低顺式（LCPB）橡胶那样的溶液聚合，由于是属于生成活性聚合物的体系，流动状态与相对分子质量分布密切有关，要获得相对分子质量分布窄的聚合物必须采用平推流。多个全混釜串联能使流动状态接近平推流，但往往数个釜的驱动部分和轴封占了设备成本中相当大的比例，故对于锂系 LCPB 那样的体系，以采用装有多层叶轮的搅拌塔式反应器为好。

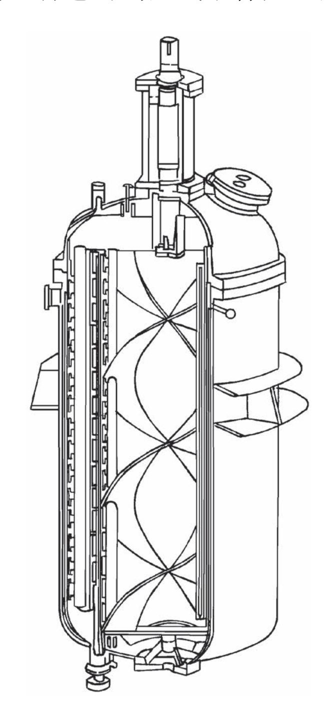
连续聚合时，若不易产生粘釜物，如异戊橡胶的溶液聚合，则反应器的设计相对比较简单。可用多釜串联使流动接近平推流，再按各釜的黏度情况配置相应的搅拌器，若在过渡流域操作（$Re=50\sim1000$）可选用 MIG 式或 INTERMIG 式叶轮，若在层流域（$Re<50$）操作，则可选用适于高黏流体混合的螺带式叶轮。对于连续聚合，原则上可采用三种传热方式，即夹套换热、物料釜外循环换热和釜顶冷凝冷却器换热。然而，采用釜顶冷凝冷却器时，每个聚合釜必须配一个泵输送物料，并且回流下来的低黏溶剂（或单体）与高黏物料的混合也十分困难。国内已有充分利用异戊橡胶不产生粘釜物的特点，将全部聚合热用釜外胶液循环换热器撤出的小型装置，这是我国聚合反应工程领域获得成功的范例之一。

镍系高顺橡胶的聚合机理属慢终止型，通常采用三釜或五釜串联流程。虽然该物系的黏度比异戊橡胶低，但由于易生成粘釜物，解决传热问题就困难得多。我国顺丁釜采用偏框式或螺带式叶轮，经一段时间运转后，传热系数降至 30W/(m²·K)左右，与绝热操作相差无几，只能靠在首釜加冷料以及在以后的釜中充冷溶剂撤出反应热。大量的溶剂通过精馏精制后再使用，能耗很大。而国外采用带刮板的螺带式搅拌机，见图 7-149(a)，或采用螺带-导流筒式叶轮并配以多重刮壁机构的 C&R 反应器，见图 7-149(b)，传热系数可达 150W/(m²·K)。事

实上，在导流筒中使用螺带式叶轮并不好，螺带使高黏液体在导流筒内部剧烈循环，而导流筒内、外液体交换较少，更合理的设计是在导流筒内使用螺杆式叶轮。我国顺丁橡胶装置的能耗与国外相比是 1.6∶1。为改造我国顺丁橡胶聚合装置，必须要在剖析国外各种刮壁式搅拌设备的基础上，根据顺丁橡胶的聚合机理，开发有自己特色的刮壁式聚合反应器。



(a) 带刮板的螺带式搅拌器



(b) 带刮板的螺带-导流筒式聚合反应器

图 7-149 国外两种顺丁橡胶聚合反应器

1—刮板；2—螺带；3—垂直支撑杆；4—端面为椭圆形的刮板；5—径向支撑杆；6—轮毂；7—轴

7.3.2 节中图 7-59 所示的螺带-导流筒式搅拌机、图 7-64 所示的 EKATO 公司的组合式搅拌机和图 7-65 所示的住友重机公司的组合式搅拌机均可用于处理高黏流体的聚合反应器。

鉴于作为处理高黏液体的反应器中，均相本体聚合反应器更具典型性，故下面对聚苯乙烯和高抗冲聚苯乙烯的聚合反应器的选型和设计作进一步的讨论。

7.3.9.2 苯乙烯本体聚合装置

本体聚合可在各种相状态下进行。通用聚苯乙烯（GPPS）和高抗冲聚苯乙烯（HIPS）由于其溶于单体苯乙烯，故本体聚合时以均相状态进行，且聚合后期体系的黏度很高，这是均相本体聚合的最大特点。进行均相本体聚合时，为了不使聚合体系的黏度太高，对于 GPPS 和 HIPS 通常控制转化率在 70％～80％。为了保证聚合物的强度必须把未反应的、易挥发单体脱除至数百 10^{-6} 以下。对于这类本体聚合装置，脱挥发分设备的重要性不亚于聚合反应器。均相本体聚合的这些特点与缩聚反应，特别是涤纶的聚合过程十分类似，涤纶聚合时不仅要解决好高黏流体的混合和传热，在聚合后期脱除缩聚中生成的低分子易挥发物对提高涤纶的分子量也是至关重要的。

Ⅰ. 苯乙烯本体聚合反应器的选型原理

通常，聚合反应要求直接达到所需的产品质量，一旦品质达不到要求，要用分级或萃取等方法来改变其相对分子质量分布，对于工业生产都是不现实的。在对苯乙烯本体聚合反应器选

型时首先要考虑的是如何使产品的平均分子质量和分子质量分布符合要求。当然反应器的生产效率和能耗等也是必须加以考虑的问题。

苯乙烯可进行热聚合，也可用引发剂聚合生成聚苯乙烯（GPPS）。苯乙烯本体聚合时的动力学行为可简述如下。

$$R_p=\frac{K_p}{K_{t,d}^{1/2}}R_i[M] \tag{7-304}$$

$$P_n=\frac{K_p\ [M]}{(K_{t,d}R_i)^{1/2}}$$

式中　$[M]$——单体浓度，$kmol/m^3$；

K_p——链增长速率常数，$m^3/(kmol \cdot h)$；

$K_{t,d}$——歧化终止速率常数，$m^3/(kmol \cdot h)$；

R_p——聚合速率，$kmol/(m^3 \cdot h)$；

R_i——引发速率常数，$m^3/(kmol \cdot h)$；

P_n——数均相对分子质量。

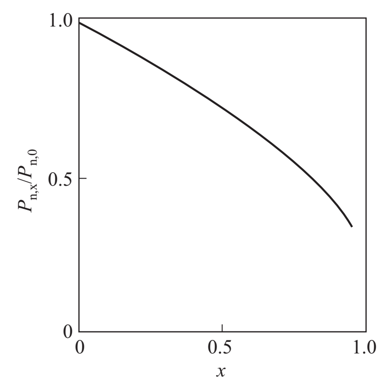


图 7-150　聚苯乙烯的相对分子质量和转化率的关系

上述聚合动力学仅考虑了歧化终止。当单体浓度恒定时（低转化率时），分子质量分布可使用 Schulz-Flory 分布表述，这时歧化终止的分子质量分布的分散指数 D（数均分子质量与重均分子质量之比）为 2；若全部为双基结合终止，则 D 为 1.5。事实上，随聚合的进行，$[M]$ 降低，聚合度也随之降低，见图 7-150，且相对分子质量分布变宽。图中 $P_{n,x}$ 为转化率为 x 时的数均聚合度，$P_{n,0}$ 为聚合开始时的数均聚合度。温度对聚合度的影响体现在温度对各反应速率常数的影响中，提高聚合温度则聚合速率加快但聚合度降低。为获得相对分子质量分布较均一的产品，要求聚合过程中温度变化要小。

为强化高黏流体的混合效果，避免出现浓度斑和温度斑，现代的本体聚合反应器都把搅拌器设计得很复杂。在采取刮壁机构等特殊措施的情况下，可使高黏流体的传热系数达到 $150W/(m^2 \cdot K)$，然而，在反应器中这种高强度的传热面的面积不可能很大；许多先进的本体聚合反应器都用大量的内冷管进行换热，这时高黏流体的传热系数只有 $25\sim50W/(m^2 \cdot K)$，并且为了防止管壁的边界层产生过热，传热推动力一般只有25℃左右，由于采用高达 $80m^2/m^3$ 的单位体积传热面，热流强度仍可达 $10^5W/m^3$ 左右。大的传热面和低的传热温差都是为了保证反应器内温度的均一性，以获得分子质量均一的聚合物。总之，对于本体聚合反应器的设计，解决好混合和传热问题是至关重要的。

图 7-151 是 DOW 化学公司的生产流程，它采用三个搅拌塔串联的平推流聚合反应器，为了降低体系的黏度在单体中加入少量乙苯，且只要求单体转化 80%左右，聚合温度范围为 110～170℃。为有效地撤出聚合热，在反应器中一层搅叶轮与一层内冷管相间安置。物料离开聚合反应器后进入一个加热器使之迅速加热到 225～250℃，再进入脱挥器，在真空下脱除未反应单体和乙苯，使挥发分含量小于 700×10^{-6}。DOW 的工艺聚合温度范围窄，反应器内径向温度分布较均匀，由于不要求转化率接近 100%，消除了在非常低的单体浓度下进行的聚合，使分子质量分布明显变窄。DOW 的工艺还可生产 HIPS 和 ABS。

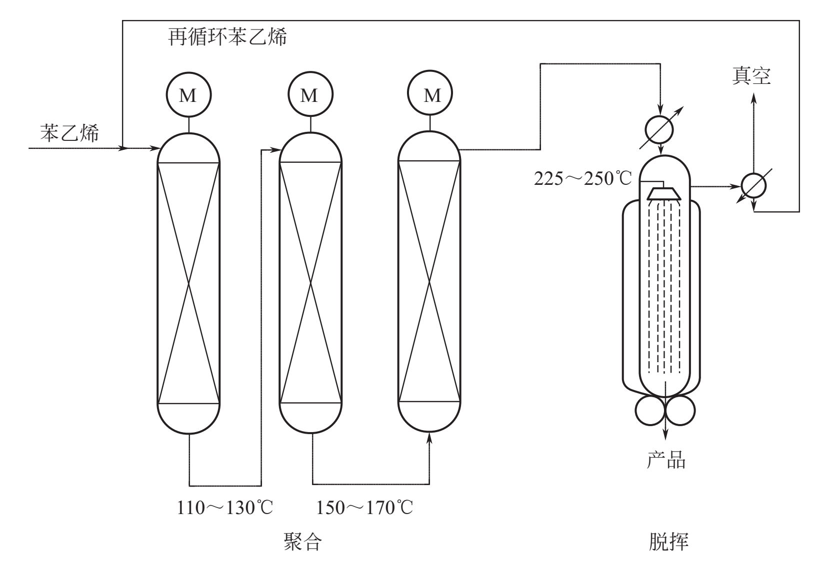


图 7-151　DOW 公司的聚苯乙烯生产流程

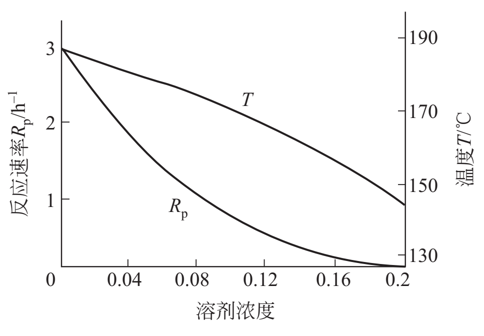


图 7-152　溶剂浓度对反应速率和聚合温度的影响

然而对于共聚反应（如苯乙烯与丙烯腈共聚生成 SAN）来说，以采用全混式反应器有利，虽然这种反应器内物料中有大量的单体，加大了以后的脱挥发分器的负荷，但它有利于保持聚合温度和单体浓度的恒定。而恒定的单体浓度能保证共聚物的组成均一。三井东压公司用三台串联的螺杆-导流筒式反应器生产 HIPS，而生产 SAN 时只用一台螺杆-导流筒式反应器，其原因就在于此。SAN 聚合物系中加少量溶剂的影响见图 7-152。该图是按反应出口转化率为 65％，重均聚合度为 1450 的条件作出的。由图可见，随溶剂的加入，聚合速率和聚合温度都急速降低。实际的溶剂浓度选在 10％～16％。溶剂浓度太低，则反应过于激烈易使操作处于热不稳定状态；浓度太高，则反应速度太慢，使反应器容积太大。GPPS 和 HIPS 聚合物系中加入溶剂的影响与此类似。

Ⅱ. 苯乙烯本体聚合反应器的结构

（1）DOW 化学公司的塔式聚合反应器

早期的塔式反应器呈方形，搅拌叶轮采用二叶桨式，两层桨之间有内冷管，相邻的两层内冷管互成 90°安装。改进的塔式聚合反应器的形式见图 7-153，塔改成圆形，外有夹套，叶轮改成三叶斜桨式，每层内冷管由 3 个扇形部分组成，3 个扇形之间的空隙正好可让叶轮通过，便于叶轮的安装和检修。塔内共有 108 层冷却弯管和 109 层三叶斜桨，搅拌器由塔底的液压马达驱动。

（2）三井东压的聚合反应器（GPPS，HIPS，SAN，ABS）

三井东压原先采用如图 7-154 那样的螺杆-导流筒式搅拌釜作聚合反应器，在螺杆底部还装有一个涡轮式叶轮，流体被螺杆从导流筒内往上提，再通过导流筒外壁与釜壁的环形间隙往下流从而形成循环。对于螺杆-导流筒式反应器，循环比 C_R（循环量与进料量之比）是一个重

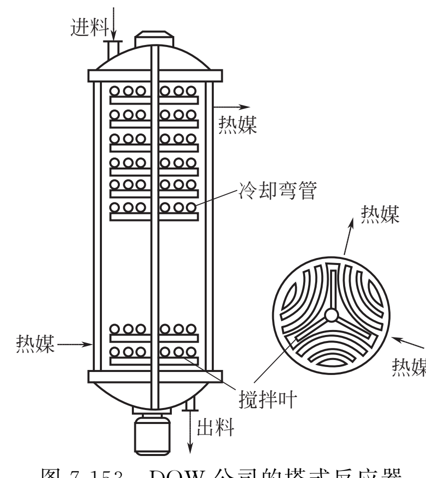


图 7-153　DOW 公司的塔式反应器

要的设计参数，若 C_R 太小，则反应器内混合不良，各处温度不匀，从而使产品的分子质量分布变宽；若循环比过大，则能耗增加。该反应器中，C_R 至少大于 50，中川俊见认为 C_R 需大于 100 才能相当于全混釜。为增加传热面，在导流筒和釜壁形成的环形间隙中还装有笼式列管冷却器。图 7-154 所示的反应器中，釜顶和釜底的温度差小于 1℃。三井东压新工艺中采用了如图 7-155 那样的搅拌塔式聚合反应器，该塔由一层双螺带叶轮和一层列管式换热器相间组成。流体往往不能均布地通过列管，螺带的作用是使流出列管的流体的浓度和温度均一化。每层双螺带叶轮含有上、下两段螺带，中间以多孔圆板隔开，圆板的作用是防止轴向返混。新工艺与老工艺相比流动状态更接近于平推流，分段控制温度更容易，更易使产品的性能按所需方向发展，例如采用新工艺后接枝率明显地提高。

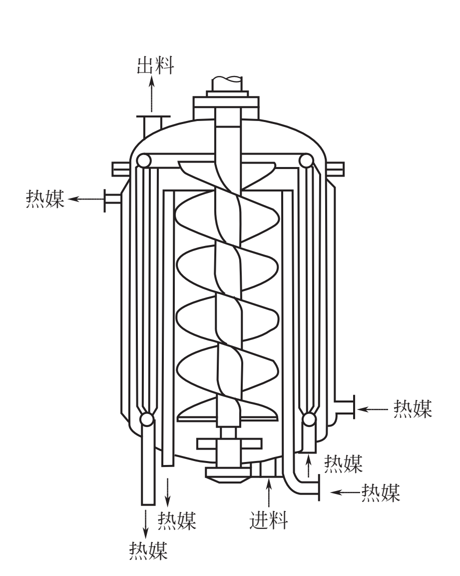


图 7-154　三井东压的螺杆-导流筒式反应器

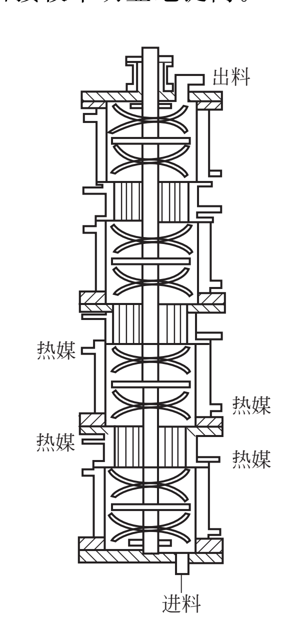


图 7-155　三井东压的塔式聚合反应器

(3) 日本三菱孟山都化成公司（MMK）的 HIPS 聚合反应器

孟山都公司生产 HIPS 的流程简图见图 7-156。其特点是采用卧式单轴聚合釜，釜内用多孔挡板隔成五个室，每个室中的搅拌器不同。其传热方式与前述的不同，除了用夹套外，主要靠单体蒸发撤除反应热。

(4) 专利中报道的其它苯乙烯本体聚合反应器

① 日立公司的工艺。1984 年开发了 100t/a 的新型 GPPS 本体聚合中试装置，反应器采用原用于生产聚酯的卧式双轴、装眼镜式叶片的表面更新型搅拌机，如 7.3.7 节中的图 7-126。这种反应器的叶片还有自清洁的作用，特别适合于处理高黏度液，且其流动状态接近平推流。实验表明，当流体黏度为 40×10^4 mPa·s 时，有 8 层眼镜式叶片的该种卧式釜的停留时间分布相当于 11 个串联的全混槽。聚合物系中不用溶剂，转化率达 80%左右。撤除反应热主要靠

单体的蒸发，故聚合时需向聚合液表面喷淋单体，蒸发出的单体由冷凝器冷凝后回到预聚釜，若再用它来喷淋易造成喷头堵塞。在这种卧式双轴聚合反应器中，液体表面流型复杂，如7.3.7节中的图7-127，单位体积液体所持有的气-液表面积很大，故适合于用单体蒸发撤除聚合热。聚合结束后，脱挥发分采用日立公司开发的立式离心薄膜蒸发器，可使残留单体量小于500×10^{-6}。该中试装置用计算机控制，聚合温度140℃，反应物系的温度可控制在±3℃以内。

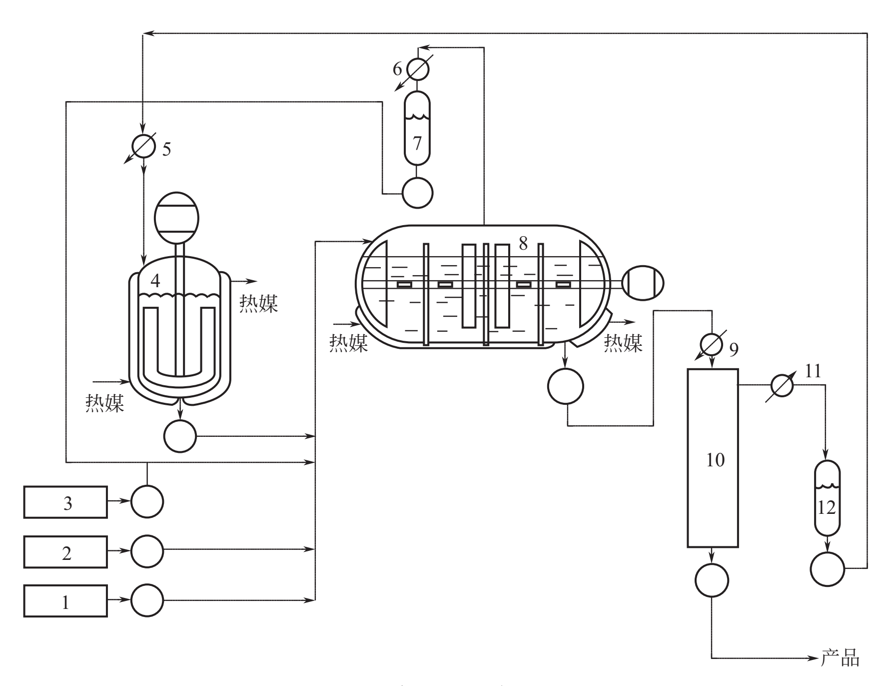


图7-156　孟山都公司生产HIPS的流程

1,2—添加剂；3—橡胶在苯乙烯中溶解；4—预聚反应器；5—加料预热；6—冷凝器；7—回收器；8—聚合反应器；9—脱挥预热器；10—脱挥器；11—冷凝器；12—回收器

② 三菱重工的GPPS本体聚合工艺。三菱重工在1980年发表的GPPS本体聚合工艺采用一个立式搅拌釜作预聚反应器，用一个卧式双轴搅拌釜作聚合反应器，再用一个或两个卧式双轴搅拌釜作脱挥发分器。聚合反应器和脱挥器中的叶片均是圆盘状的。该工艺最大的特点是在聚合反应器中加入5%～25%的水，主要靠单体和水的蒸发析出反应热。在预聚反应器中转化率为30%～50%，在聚合反应器中转化率达85%～95%。聚合温度140℃，压力为0.35MPa（表压）。在脱挥器中聚合液被加热到230℃，操作压力为10mmHg（绝压）。通过一段脱挥可使残留单体降至405×10^{-6}。也可采用二段脱挥。

据该专利报道，在聚合液中加入少量的水有如下好处：

a. 水以细分散状态处于聚合液中，聚合热可快速传入水滴，从而使聚合液的温度均一，有利于提高制品的质量；

b. 反应器内有部分是气相，以水和单体的蒸发析出聚合热比通常的间接换热法有效得多；

c. 水分散于聚合液中可降低表观黏度，减少搅拌功率；

d. 由于有低黏的水存在聚合液不易产生粘釜现象；

e. 在进行脱挥发分（简称脱挥）时，分散于聚合液中的微小水珠由于加热和减压而汽化，

在高黏的聚合液中形成大量小气泡，这一方面像水蒸气蒸馏那样有促进残留单体汽化的效果，另一方面大大增加了气液传质界面，显著地增加了脱挥效率。

三菱重工的工艺未见有工业化的报道。另一方面，在卧式双轴表面更新式搅拌器中使用圆盘式叶轮是比较落后的，前述的日立公司的眼镜式叶片的脱挥效果比圆盘式叶片高得多。然而其聚合时加少量水的技术可供借鉴。

③ 管式聚合反应器。瑞士联邦工艺研究所完成了苯乙烯管式本体聚合反应器的中试研究。该装置用一环管作预聚反应器，后面再接一段管式后聚反应器，所有的管中都装有 SULZER SMX 型静态混合器。在预聚反应器中转化率为 60%，在后聚反应器的出口转化率高达 96%。停留时间分布测定表明返混很小，接近平推流，其径向混合完全，轴向混合可忽略。预聚反应器中，在循环比仅等于 10 而转化率为 60%时，其流动行为仍相当于理想的全混搅拌槽。该中试装置所产聚苯乙烯的相对分子质量可达 36 万，相对分子质量分布的测定表明其相对分子质量的多分散性符合商品要求。由于其循环比小，故该工艺的能耗小于通常的分批式或连续式搅拌槽型反应器。管式反应器的单位容积所对应的传热面积大，传热问题也比其它型式反应器易于解决。

Ⅲ. 关于均相本体聚合反应器的设计

如前述，各公司所用的苯乙烯系列产品的本体聚合反应器的形式和结构有很大不同，因此要泛泛地介绍均相本体聚合反应器的设计手法是困难的，这里仅介绍 Thiele 对 SAN 本体聚合反应器的设计思路。

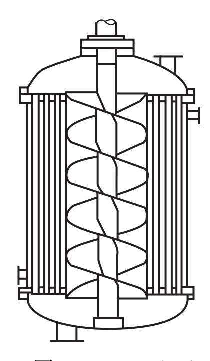


图 7-157　Thiele 所用的螺杆-导流筒式聚合反应器

Thiele 使用如图 7-157 所示的反应器作为 SAN 本体聚合反应器，该反应器基本上属于螺杆-导流筒式搅拌槽，只是在导流筒外壁与槽壁之间的环隙中安放了大量列管，聚合物料走管内，而冷却介质走管外。为了降低聚合物系的黏度和聚合温度，聚合系统中加入 10%～16%溶剂。为了获得高质量的产品和使反应器有好的操作性能，在设计该反应器时必须解决好以下四个问题：① 决定螺杆式叶轮的结构参数和转速；② 决定反应器的顶部和底部设计；③ 决定内冷管的直径；④ 决定传热推动力和冷却剂的流量。

（1）螺杆的结构参数、转速和排量是与循环比（循环量对进料量之比）密切相关的，归根到底它反映了反应器内的混合状况。Thiele 先在等温条件下计算了微观混合的两个极限情况下，即分子级混合和完全分离的情况下分子质量均一性的差异，发现二者的差异不大。这就能使微观混合模型的选择降低要求。于是，在等温下用物质交换微观混合模型（IEM 模型）来计算循环比对聚合物分子质量非均一性的影响，发现在循环比 C_R 大于 15 以后，C_R 对分子质量非均一性的影响就不明显了。对 IEM 模型，可定性描述如下：在一连续操作的槽式反应器中，其停留时间分布密度函数为 $E(t)$。计算时，假定 $E(t)=(1/\tau)\exp(-t/\tau)$，即具有宏观全混槽的停留时间分布。槽内物料中 A 组分的平均浓度为 C_A，当 A 组分浓度为 C_{A0} 的一个流体单元加入到槽内后，即与槽内浓度为 $\overline{C}_A$ 的物料进行 A 质量的交换，在经历混合时间 θ_m 后，该流体单元中 A 组分的浓度达到平均浓度 $\overline{C}_A$。当然，在槽中并不仅进行物理混合，A 组分还会因参加反应而以一定的速率消失。该模型还假定混合时间 θ_m 是循环时间 t_c 的 4 倍，于是 θ_m 与 C_R 之间有以下关系。

$$\theta_m=4t_c=\frac{4\tau}{C_R+1} \tag{7-305}$$

IEM 模型的突出优点是模型参数 θ_m 和 C_R 之间有此定量关系。

上述计算仅考虑了浓度梯度对分子质量非均一性的影响，为了解温度梯度对分子质量非均一性的影响，采用了如图 7-158 所示的组合模型，该模型假定：

① 在反应器的顶部和底部各是一个绝热搅拌槽；

② 物料在导流筒内和管束中进行一维的平推流式流动，同时物料被冷却；

③ 在管束的出口和进口处进行瞬间混合。

计算结果表明，C_R 大于 30 时才能使分子质量非均一性最小，此时反应器顶部和底部的温差小于 1℃。

上述两项计算中是将温度梯度和浓度梯度的影响分开计算的，可见温度梯度的影响较大。事实上，温度和浓度是同时对分子质量的非均一性产生影响的。

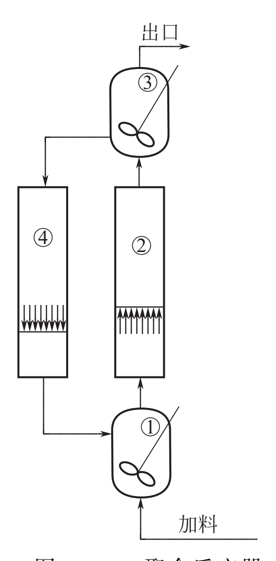


图 7-158 聚合反应器组合模型

①—底空间；②—导流筒；③—顶空间；④—管束

图 7-159 表示螺杆输送器的示意图。当忽略螺杆叶端与导流筒内壁的间隙产生的返流时，螺杆的排量可由下式表示。

$$Q_S=\frac{\pi^2 D_E^2 Nh\sin(\varphi)\cos(\varphi)}{2\left[1+\frac{32}{3}\frac{D_E h^3\sin^2(\varphi)}{zd_R^4}\right]} \tag{7-306}$$

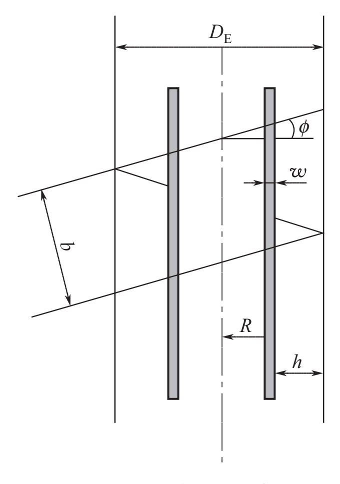


图 7-159 螺杆尺寸

式中 Q_S——螺杆排量，m^3/h；

D_E——导流筒内径，m；

N——转速，Hz；

h——螺旋线深度，m；

z——管束所包含的管数；

d_R——管束中的单管内径，m；

φ——螺旋叶片的升角，(°)；

b——螺距，m；

R——内筒外壁半径，m；

w——内筒壁厚，m。

设计螺杆的原则是要使其在转速一定的排量最大。这时取 φ 为 30°，同时螺旋线深度 h 与管束所含的管数 z、导流筒内径 D_E 和管内径 d_R 有如下关系。

$$h=\sqrt[3]{\frac{3zd_R^4}{16D_E}} \tag{7-307}$$

（2）反应器顶部和底部的形状设计由于在导流筒与槽壁形成的环隙中装有许多内冷管，反应器顶部和底部的设计对流体能否在这许多管中均布地流动影响甚大。计算对比了半球形封头和两种平封头，结果表明在较大的流速下（较大的 C_R 下），半球形封头基本上能使流体在管束中均布地流动。在本设计例中，由于采用较高的 C_R，故采用半球形封头就能满足使流体均布的要求了。

（3）内冷管的管径和冷却剂流量的选择与许多因素有关。在平均流速相同的情况下，管径不同，管内的速度分布和温度分布都不同。传热系数随管内的平均流速增加而增加。计算表

明，在平均流速相同的情况下，若流速分布流分别为平推流型和抛物线形，则平推流的传热系数较大。在实际的流速分布下，传热系数比这两者都小。并发现，管径越小，传热系数越大，这可能是小管径下的流速分布更接近于平推流型的缘故。

在槽径和螺杆直径已决定的情况下，内冷管的管径越小，则能安置的内冷管管数越多，传热面积越大，但反应器的有效容积越小。管径的大小还与其它因素有关，见表 7-71，其中管径与冷却剂流量和反应器操作稳定性的关系要特别予以重视。

表 7-71　影响最佳管径选择的各种因素

影响因素	管径	
	小	大
加工制造		
压力等级		＋
有效容积		＋
动态特性		
温度控制	＋	
流速分布	＋	
能量利用		
搅拌功率		＋
冷剂流量	＋	

注：有“＋”号者相对较优。

在螺杆转速、传热系数、冷剂进口温度等已定的情况下，要使操作稳定，传热面积和冷剂流量都必须大于某个临界值，见图 7-160。

由图可见，当传热面积小于某个值时，为获得稳定操作所需的冷剂流量非常大，当然这是不可取的；当传热面积大于此值时，随传热面积的增大，稳定操作所需的冷剂量大幅下降，当传热面积很大时，冷剂量的下降速率减慢。

图 7-161 是两种不同内冷管管径的反应器的动态特性图，试验时干扰的加入方式为：使温度比稳态温度下降 5℃，且持续 15min。结果表明，这两种反应器的动态行为都是稳定的，但管径小（传热面积大）的反应器中，振荡衰减得快。

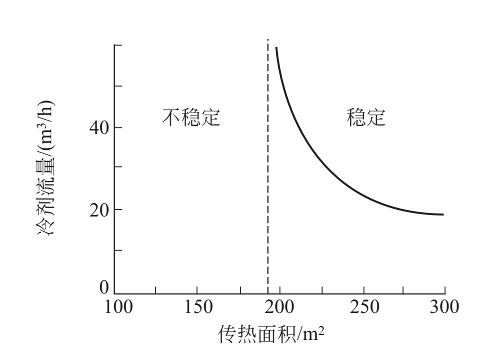


图 7-160　在临界稳定状态时冷剂流量是传热面积的函数

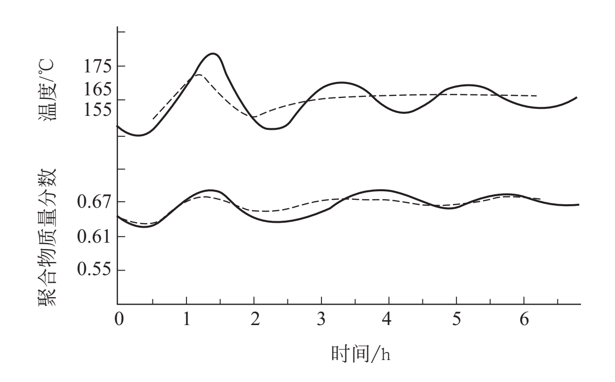


图 7-161　受到干扰后的反应器的行为

实线—大管径；虚线—小管径

管径越小，传热面越大，结构越复杂，设备造价越高；冷剂量越大，动力消耗越大。故内冷管管径和冷剂量之间应有一最佳搭配。当然，管径的决定应综合考虑表 7-71 中各种因素。

从上述对 SAN 本体聚合反应器的工程分析可见，螺杆、封头、内冷管等部件的机械设计

对聚合物的质量以及聚合反应器的操作特性的影响很大。因此 Thiele 强调指出，开发本体聚合反应器时，协调好化工过程设计和机械设计的关系非常重要，因此在设计之初，化工工程师和机械工程师之间就必须紧密合作。

上面只从过程和设备的角度涉及了在设计聚合反应器时要解决的几个主要问题，事实上，在进行聚合反应器的设计时，对其开工、停车、紧急状态时的行为以及反应器与控制系统、外部换热系统和脱挥器的相互作用都要考虑。

Ⅳ. 螺杆-导流筒式苯乙烯本体聚合反应器的放大

中川俊见曾概要地介绍了日本三井东压生产聚苯乙烯的多釜连续本体聚合过程的放大技术。该工艺采用四釜串联，首釜为预聚釜，采用涡轮式叶轮。后面三釜中物料的黏度高，采用螺杆-导流筒式搅拌釜。导流筒中通冷却介质，为尽可能增加传热面在导流筒壁与釜壁之间设置了数十根内冷管，撤除反应热主要靠这些内冷管。

苯乙烯能进行热聚合。且除了凝胶效应很显著的场合外，生成聚合物的分子量是由温度决定的。对于这样的过程，在放大时要特别注意混合状态的相似和反应热的撤除，即其温控性。对于混合状态来说，有必要使反应处于“完全混合状态”，否则不仅放大非常困难，而且对产品质量也有亟不良的影响。充分考虑过程的温控性，既是为了控制产品的分子量，也是为了避免发生“暴聚”。

(1) 预聚釜的放大

在预聚釜中，单体的转化率一般低于 25%，常选用涡轮式叶轮在湍流下操作。此时的放大准则可采用如表 7-51 所示的 $(Q_d/V)^{0.33}P_V{}^{0.16}$ 恒定的放大法，按此法放大时 Re 随反应器的容积增大而增大。

至于确保温控性的问题，对预聚釜来说，必须保证 $\Sigma KF/V$ 在放大后不低于放大前。虽然放大后 Re 有所提高，K 有所增加，但还是很不够的。作为弥补措施，可在釜内设置内冷元件，或使反应液进行釜外循环，在外部用热交换器进行冷却，还可使用苯乙烯回流冷凝的办法。

(2) 螺杆-导流筒式反应器的放大

进行放大时，首先考虑混合条件相似。对螺杆-导流筒搅拌釜来说，循环量 Q_c 和进料量 q_i 之比，即循环比 C_R 是一个重要的参数。C_R 越大，越接近完全混合，当 C_R 大于 100 时，便可作全混槽处理。可取 C_R 保持恒定作为混合相似的放大准则。由于 Q_c 为 Q_d 和 q_i 之和，当 C_R 大于 100 时，

$$Q_c \approx Q_d \tag{7-308}$$

放大时还要使平均停留时间 τ（$=V/q_i$）保持不变。

螺杆-导流筒搅拌器的排量用下式计算

$$Q_d = Ad_s^3 N \tag{7-309}$$

式中，A 为常数，由螺杆-导流筒搅拌器的几何尺寸决定；d_s 为螺杆直径。

按几何相似的条件使槽容积放大 V_r 倍，则 d_s 增加 $V_r^{1/3}$ 倍。为使停留时间保持不变，q 也应增大 V_r 倍。若放大时转速不变，由上式可知，Q_d 也增加 V_r 倍。结果转速保持恒定的几何相似放大可使大槽的 C_R 保持与小槽相同。苯乙烯本体聚合槽中流体的黏度很高，对于层流操作，

$$P_V = P/V = K_P N^2 d^3 \eta / V \propto K_P N^2 \eta \tag{7-310}$$

也就是说，在搅拌器的几何形状和物系不变的情况下，放大时保持 N 不变，与 P_V 保持恒定

是等效的。

考虑放大时的传热问题时，为简单计，只考虑内冷管的撤热作用。

用几何相似放大法时，单位体积传热面与 $V_r^{1/3}$ 成比例减小。为确保大槽的传热面积，在放大时可使内冷管的直径与模试槽的相同，但增加内冷管的数量的办法。当然，几何相似的制约也就随之崩溃了。

设模试槽中内冷管外径为 d_t，管长为 L，管数为 n，并设工业槽中内冷管数为 m，为使放大时单位体积传热面保持不变，则必须符合如下关系。

$$m\pi d_t L V_r^{1/3}=n\pi d_t L V_r \tag{7-311}$$

由上式可得

$$m=nV_r^{2/3} \tag{7-312}$$

虽然用增加内冷管数的办法可使传热面得以保证，但随内冷管数增多，流道不畅，会使 C_R 减小。为保持工程上的完全混合状态，就须采取种种措施增加循环量，如适当增加内冷管管径，优化螺杆设计等。需指出的是，通常不宜用增加转速的办法来增加循环量，这往往会使搅拌功率激增，传热问题就更突出。

如前述，有的工业化苯乙烯本体聚合装置，采用使苯乙烯回流冷凝除去聚合热的方法，由于此法将混合、传热二者分开解决，放大处理就简单得多。但此法仅适合于制造苯乙烯均聚物，在合成以苯乙烯为主单体的共聚物时，回流冷凝撤热手段的采用，可能会使共聚物组成控制增加困难。还有，由于苯乙烯易于热聚合，单体在回流冷凝器中和回流液喷嘴上进行聚合也是难于处理的具体问题。

7.3.10 烯烃聚合反应器

世界上各类聚合物中以聚烃烯的产量最大，聚烯烃的主要品种有高压低密度聚乙烯（LDPE），低压高密度聚乙烯（HDPE），线型低密度聚乙烯（LLDPE）和聚丙烯（PP）。在生产聚烯烃的装置中，有很多是使用釜式聚合反应器的，这里仅举出淤浆法 HDPE 工艺和淤浆法聚丙烯工艺用的聚合反应器以及丙烯液相本体聚合反应器进行介绍。

7.3.10.1 三种聚烯烃工艺简述

（1）三井油化淤浆法 HDPE 工艺

图 7-162 是三井油化的淤浆法 HDPE 工艺的流程简图。生产线包括催化剂制备、聚合、分离干燥、造粒包装及溶剂回收等工序。生产能力为 70000t/a 的一条生产线有两台 $90m^3$ 聚合釜。

乙烯、氢、共聚单体（丙烯或丁烯-1）和催化剂连续不断的地加入反应器，在 80℃及低于 1MPa 的条件下进行聚合，聚合时间为 2.5h，聚合热采用夹套及气体外循环方式除去，通过气相色谱仪对聚合反应器中乙烯和氢的成分进行计算，实现闭环控制。通过调节聚合条件精确控制聚合物的相对分子质量及其分布，聚合物的密度用共聚单体来控制。

反应完成后聚合物浆液靠本身的压力压到闪蒸釜中，将溶解于稀释剂中的少量未反应乙烯与共聚单体分离出来，由压缩机返回聚合釜。

聚合物工段送来的淤浆由离心机分离，产物在蒸汽转筒干燥器上干燥成粉末，然后用氮气输送到造粒工段。稀释剂己烷一部分循环至聚合釜，其余的送至己烷回收工段。从干燥器出来的气体进入洗涤塔用己烷洗涤，回收气体中的己烷。回收的己烷用碱液和水洗涤，经气提塔分出低聚物后，从塔顶排出，到脱水塔脱去水及少量共聚单体后，再经分子筛干燥，循环使用。低聚物经切片机切片后送至界外。

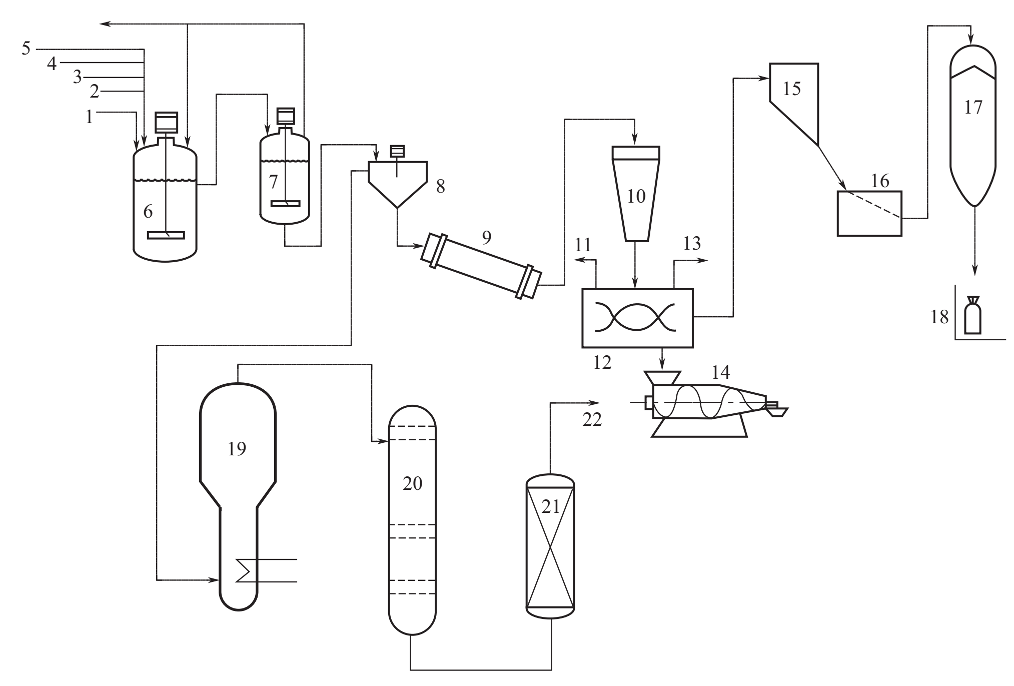


图 7-162　三井油化淤浆法 HDPE 流程

1—催化剂；2—乙烯；3—共聚单体；4—H_2；5—己烷；6—聚合反应釜；7—闪蒸釜；8—离心机；9—滚筒式干燥机；10—粉末槽；11—粉体助剂；12—混炼机；13—固体助剂；14—挤压造粒机；15—脱水；16—振动筛；17—掺和储槽；18—包装；19—汽提塔；20—脱水塔；21—分子筛干燥器；22—精制己烷循环使用

（2）三井/蒙埃淤浆法 PP 工艺

淤浆法是最早工业化生产 PP 的方法，其工艺成熟，产品质量稳定，聚合时压力低，操作、维修方便，至今仍被广为采用。世界上 90 多套 PP 装置有 2/3 采用淤浆法。

近 20 年来世界上各生产 PP 的公司对淤浆法作了改进，都拥有自己的专利技术，其中最著名的有意大利的 Montedison（蒙埃）技术、日本三井油化技术、美国 Amoco 公司和 Hercules 公司的技术以及德国 Hoechst 公司的技术等。

淤浆法采用三氯化钛、烷基铝为主要成分的催化剂，以对催化剂呈惰性的 C_5～C_7 烃类为溶剂，在 50～80℃约 1.0MPa 下使丙烯进行聚合。反应所得聚合物悬浮于溶剂中呈淤浆状。淤浆中未反应的丙烯由闪蒸除去。以往，催化剂的活性较低，为去除聚合物中的催化剂，还需将聚合物加醇分解，经水洗脱除催化剂后，再分离除掉无规物，然后，粉末状聚丙烯经干燥、挤出、造粒，最终获成品聚丙烯。自从三井和蒙埃在 1975 年联合开发了 HY-HS 高效-高立体定向催化剂以来，砍去了醇洗和水洗工序，简化了溶剂回收工序，取得了明显的经济效益。由于催化剂活性高，聚合物中钛含量仅 3×10^{-6}。图 7-163 为三井/蒙埃聚丙烯高产率淤浆聚合流程示意图。

三井油化淤浆法丙烯聚合釜的结构与图 7-162 所示的淤浆法 HDPE 反应釜相同。

（3）三井油化液相本体法 PP 工艺

在三井油化采用的液-气本体法 PP 工艺中，丙烯先在搅拌釜式反应器中进行聚合，然后进入气相流化床继续聚合，也可在流化床中进行共聚合。聚合时采用高效、高立体定向的 HY-HS 催化剂，催化剂活性达600～700kgPP/gTi，故可取消脱灰、脱无规物工序，流程简单，单

体回收率高。

HY-HS催化剂由三种组分组成：① 主催化剂，是特殊合成的以氯化镁为载体的钛催化剂；② 助催化剂三乙基铝；③ 给电子体，是二苯基二甲氧基硅烷或苯基三乙氧基硅烷，用于提高聚合物的等规度。

PP液相本体聚合工艺的流程见图7-164，三个催化剂组分和氢从第一反应器加入，第一、第二反应器（D1、D2）为液相聚合釜，半釜操作，丙烯在液相中聚合，反应温度65～70℃，

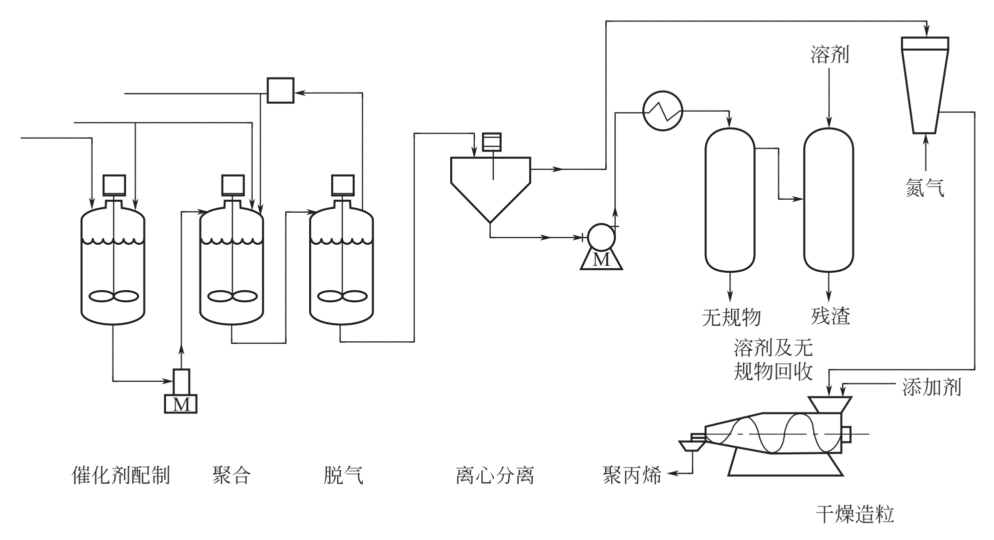


图7-163 三井/蒙埃聚丙烯高产率淤浆聚合工艺流程

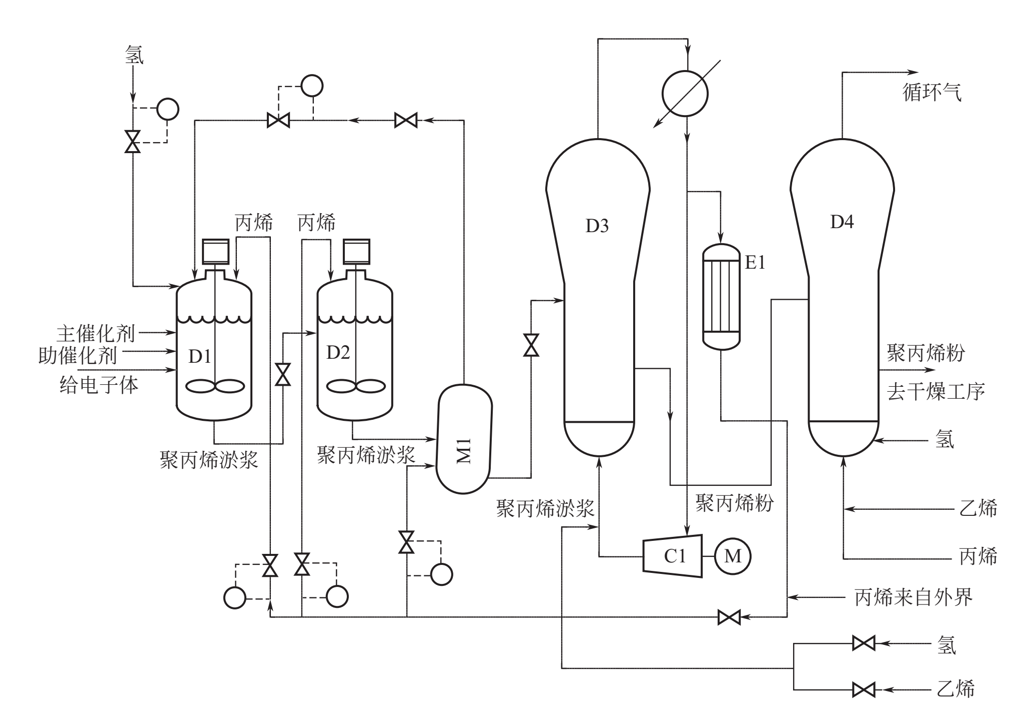


图7-164 三井油化的PP液相本体聚合工艺流程

D1—第一搅拌槽式聚合反应器；D2—第二搅拌槽式聚合反应器；D3—第一流化床式聚合反应器；D4—第二流化床式聚合反应器；M1—洗涤塔；C1—循环气压缩机；E1—热交换器

反应压力 2.65～3.14MPa。原料丙烯进入粉料洗涤罐（M1），与第二反应器排出的聚合浆液接触。小颗粒 PP 及走短路的催化剂随洗涤丙烯进入第一、第二反应器。洗涤罐的浆液进入第三反应器（D3），浆液中的丙烯闪蒸带走聚合热，通过换热器（E1）冷凝回收丙烯，第三反应器的温度为 80℃，压力为 1.67～1.86MPa。从第三反应器排出的有聚合活性的粉料进入第四反应器（D4）继续聚合。若往第四反应器中通入乙烯则可生产嵌段共聚物。第四反应器的温度为 70℃，压力为 0.98～1.47MPa。第三反应器和第四反应器均为气相流化床聚合反应器。

7.3.10.2 搅拌釜式烯烃聚合反应器

Ⅰ. 淤浆法 HDPE 聚合反应器

图 7-165 为淤浆法 HDPE 反应器结构示意图。釜内径 4.35m，釜总高 6.8m，搅拌轴最上部装有一个已烷分布盘，分布盘下装有三层 6 叶盘式涡轮，搅拌器转速为 90.3r/min，搅拌电机容量为 120kVA。

Ⅱ. 丙烯液相本体聚合反应器

液相本体聚合反应器（图 7-166）容积 $30m^3$，电机容量 90kW，共有四层搅拌叶轮，上面三层为六斜叶圆盘涡轮，叶片与搅拌轴轴线倾斜 15°，最底下一层为三叶后掠式叶轮，搅拌转速 131r/min，有两支指形挡板，丙烯通过指形挡板流入反应釜。表 7-72 列出了其诸结构参数。

表 7-72 丙烯液相本体聚合反应器 D1 的主要结构参数和操作参数

结构参数	
参数	数值
槽容积	$32m^3$
槽总高	7.19m
槽直筒部分高	5.7m
搅拌器型式	四层叶轮组合。上面三层为斜叶盘式涡轮，叶片与水平面夹角 75°，转动方向使流体下压。最低层为三叶后掠式叶轮
桨径	盘式涡轮为 1m；三叶后掠式桨为 1.375m
内构件	四支指形挡板，两支挡板内可通气体
操作参数	
参数	数值
搅拌转速	131r/min
电机功率	90kW
槽内液深	2.82～3.43m（半釜操作）
压力	工作压力为 $29\sim39kgf/cm^2$(G)
反应器内温度	工作温度为 55～70℃
夹套设计压力 夹套设计温度	$7kgf/cm^2$(G) 9.5℃

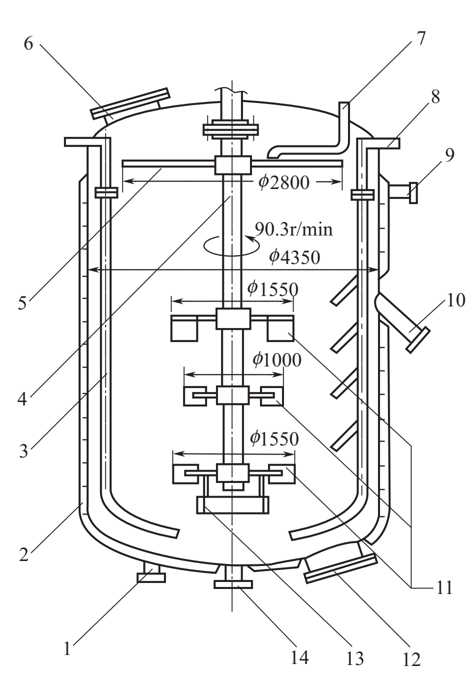


图 7-165 淤浆法 HDPE 反应器

1—冷却水进；2—螺旋挡板夹套；3—乙烯进气管；4—搅拌轴；5—分布盘；6—人孔；7—已烷进口；8—带指形挡板的乙烯进气管；9—冷却水出口；10—物料出口；11—搅拌叶轮；12—人孔；13—稳定环；14—物料排空

由上述诸图可见，淤浆聚合 HDPE 反应器、淤浆法丙烯聚合反应器以及丙烯液相本体聚合反应器有下列共同特点：

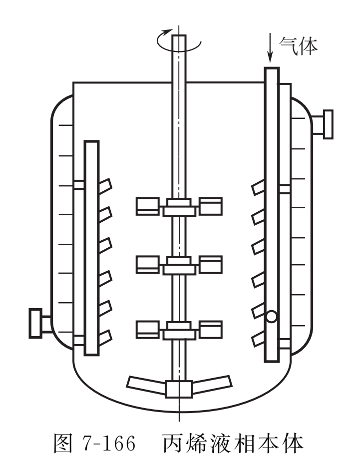


图 7-166　丙烯液相本体聚合反应器

a. 这三种聚合反应器都属于是气-液-固三相搅拌体系；

b. 都采用多层叶轮，且各层叶轮的形状和尺寸可有所不同；

c. 采用了特殊的进气方式，气体均是从靠近槽壁的圆管中通入反应器。

下面将介绍对聚烯烃用的气-液-固三相反应器以冷模试验方式进行工程分析的结果。

Ⅲ. 气-液-固三相聚合反应器的工程分析

针对上述两种工业上成功应用的聚烯烃反应器进行一系列冷模研究，以了解气-液-固三相聚合反应器的设计原理。

(1) 冷模试验装置

① 测试系统。冷模试验是在釜径 386mm 的圆筒形碟底立式釜内进行的，如图 7-167 所示。

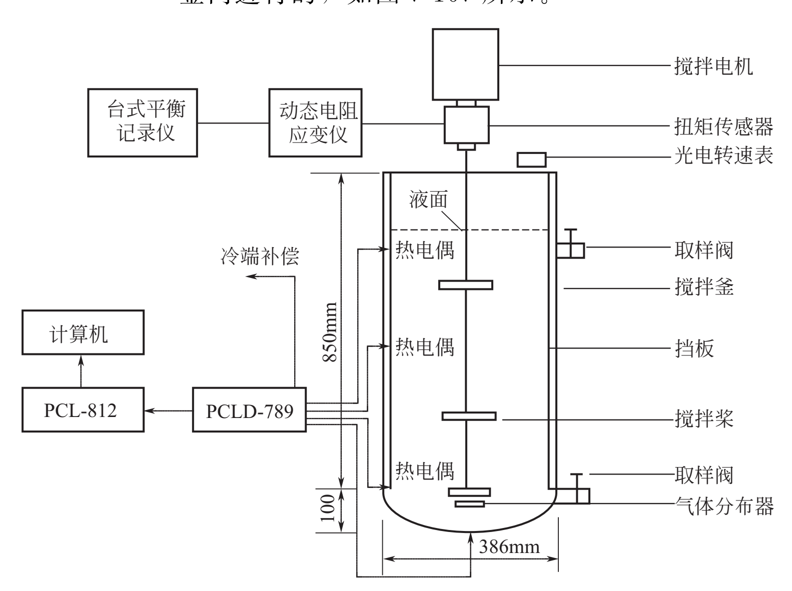


图 7-167　冷模试验测量系统

为了更清楚地观察釜内顶部和底部的颗粒分散以及釜底部气体的分散状态，在液面上方和搅拌釜下面分别摆放了日光灯和碘钨灯。图中的“热电偶、冷端补偿、PCLD-789、PCL-812 和计算机”用来测量釜内温度差，“扭矩传感器、动态电阻应变仪和台式平衡记录仪”用来测量搅拌桨的转动扭矩，取样阀用来取颗粒样品。

② 叶轮形式。冷模试验时使用了与图 7-166 所示的搅拌设备中几何相似的组合式搅拌器（即上三层使用 75°倾斜叶片的下压式圆盘涡轮 75PDTD），下层采用三叶后掠式叶轮（SB）构成的组合搅拌器，称 APP 桨。并且为了进行筛选和对比，还使用了多种叶轮来组合成多层搅拌器，所用的叶轮如表 7-73 所示。

表 7-73　在三相体系冷模试验中所用的叶轮

桨　　型	桨径/mm	叶片数	叶片（长×高）	叶片倾角	符　号
斜叶圆盘透平	150	6	40×30	75°	75PDTD
三叶后掠桨	215	3	宽叶 90×35， 或窄叶 90×27	上翘角 25° 后弯角 45°	SB

续表

桨　　型	桨径/mm	叶片数	叶片（长×高）	叶片倾角	符　号
直叶圆盘透平	152	6	38×30	90°	DT
弯叶圆盘透平	180	6	75×35	45°	BCDT
三叶布鲁马金	200	3	主叶 40×60，平叶 70×16	45°	BM
四叶布鲁马金	175	4	主叶 25×36，平叶 60×15	45°	BM
折叶圆盘涡轮	146	6	35×(15－90°＋22－45°)	见图 7-168	TPDT
简易型轴流桨	215,165,146,125[①]	3	—	45°或 60°叶片见图 7-169	45SPD,60SPD
INTER-MIG	215	2 个主、副叶，主、副叶片见图 7-170		±45°	

① 凡不特别注明，简易型轴流桨的桨径均为 146mm，直叶涡轮的桨径均为 125mm。

③ 挡板及气体分布器。冷模试验时所用的挡板如表 7-74 所示。

挡板使用有如下数种方式：4FL，2FL，2FL（W），2‘FL’，2‘FL’（W），1FL，HHHH，HFHF。其中 FL 挡板前面的数字表示所用的管形挡板数，HHHH 表示使用均布的 4 块窄矩形挡板，HFHF 表示使用均布的两块窄矩形挡板。

气体分布器有 3 种：直径为下层搅拌桨径的 0.8 倍（3～100mm）的小分布环（环下部开有 8 个直径为 2mm 的小孔）、直径为釜径的 0.8 倍（310mm）的中分布环（环下部开有 30 个直径为 2mm 的小孔）和直径为釜径的 0.92（355mm）倍的大分布环（环上开孔情况同上）。气体分布器一般设置在下层搅拌器以下 25mm。还采用 2 根下端弯曲的空管挡板来兼作气体分布器。大、中、小分布器分别用符号 ls、ms 和 ss 表示；当用带齿或不带齿的指形挡板兼作气体分布器使用时，则用 f1 或‘f1’表示。而符号 4FL-2f1 则表示使用 4 根指形挡板，其中有两根对称地兼用作进气管。

表 7-74　冷模试验所用挡板及其符号

挡 板 类 型	尺寸或结构示意图		简 记 符 号
细指形挡板或粗指形挡板	R　L　d　h	h＝750m，R＝100mm，L＝45mm、管径（齿）10mm，侧管倾角 45°、间隙 55mm（最上两根 70mm），管径（挡板）d＝12 或 15mm	FL 以及 FL（W）
无倾斜侧管的弯曲空管挡板		直管部分高度 h＝750mm，管弯曲半径 R＝100mm，管径 d＝12 或 15mm	‘FL’以及‘FL’（W）
窄矩形挡板	挡板宽度 15mm、插入液体深度 850mm		H

注：字母 W 表示挡板使用直径为 19mm 的粗管。

④ 持气率、样品固含量和临界悬浮转速的测量。根据釜内液位的升高值来计算持气率 Φ

$$\Phi=\frac{H-H_0}{H_0} \tag{7-313}$$

式中　H_0——釜内装料（固液）高度，m；

H——通气分散后釜内物料高度，m。

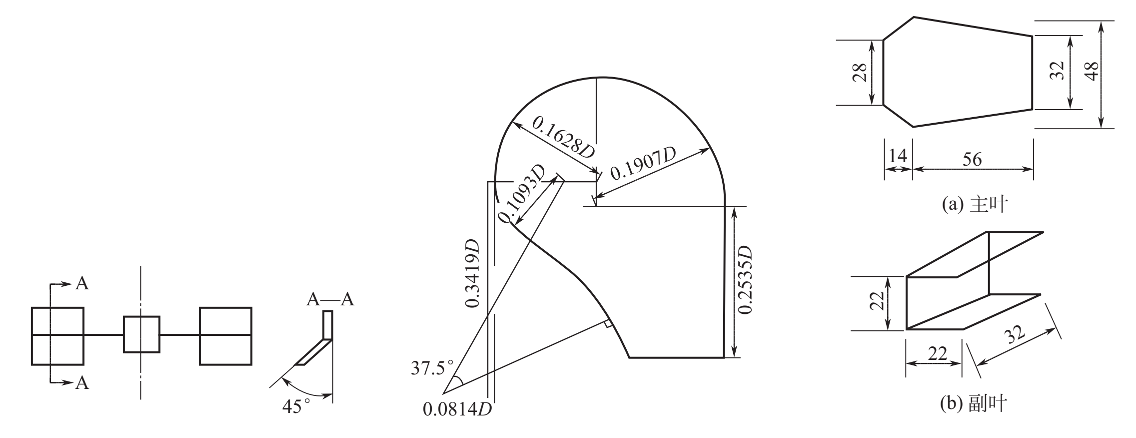


图 7-168　折叶圆盘涡轮（TPDT）图 7-169　简易轴流式叶轮的叶片形状　图 7-170　INTER-MIG 桨的叶片

为判别固体粒子的均匀分散效果，通过在液面附近、在两块挡板间沿切向设置的取样阀来取样，并按下式计算样品中的固含量 S

$$S=n/V_{\mathrm{SP}} \tag{7-314}$$

式中　V_{SP}——取样的体积，m；

n——取样体积中颗粒的数量。

S 值越大，则说明在液表面处的固体粒子越多，也就是搅拌器分散固体粒子的性能越好。

对下沉颗粒三相体系的搅拌混合，其临界状态是颗粒在釜底的停留时间不大于 1～2s 或釜底沉集的颗粒堆刚好消失的状态，对应的转速即为临界悬浮转速 N_{JSG}。

（2）桨型和内构件的选择

在研究气-液-固三相聚合反应器搅拌叶轮的选型时，从三个角度来进行优化、选择，一方面要求固体颗粒在全槽要分散均匀，且临界悬浮转速 N_{JSG} 要低，同时要求持气率 Φ 要高。

① 粒子的悬浮分散性。对于下沉颗粒的三相体系，搅拌混合的难点之一在于颗粒从釜底的浮起，因此底层桨的选择很重要。以 APP 桨为基准，在上面三层桨不变条件下，将底层桨分别采用 INTERMIG、SPD、BCDT 和 BM，考察底层桨对靠近液面壁面处的颗粒浓度 S 的影响，结果如图 7-171 所示。由图可见，随 Q 的增加、各种组合桨时 S 均降低；底层桨中以三叶后掠组合桨的分散性能最好，SPD、BM 和 BCDT 次之，INTERMIG 桨用作底层叶轮时最差。

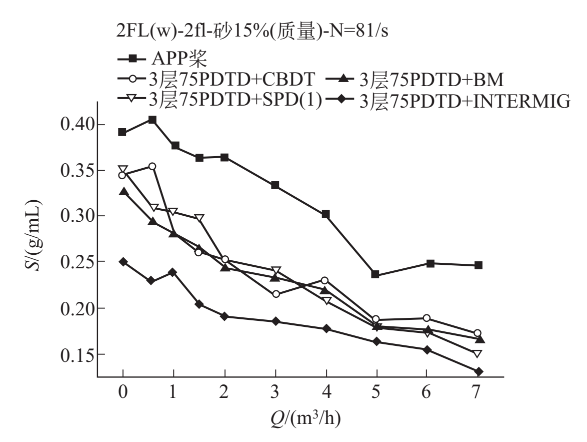


图 7-171　底层桨型对固含量 S 的影响

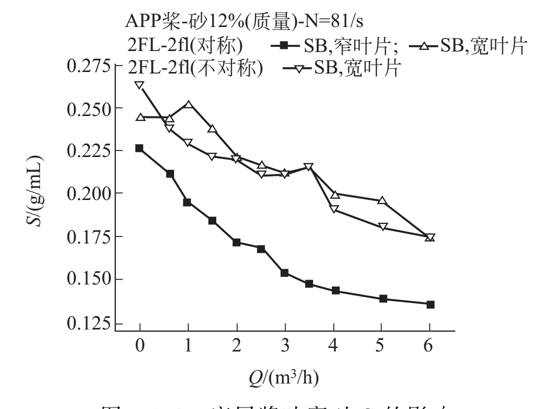


图 7-172　底层桨叶宽对 S 的影响

并考察了底层桨叶宽对 S 的影响，发现宽叶片对下沉颗粒的悬浮和分散是有利的，见图 7-172。

还研究了在底层叶轮为三叶后掠式时，上三层叶轮和挡板的不同组合对 S 的影响，结果见图 7-173。由图可见，S 最高的属 60SPD＋60SPD＋75PDTD＋SB 的组合桨加 2‘FL’-2FL 挡板和气体分布器的组合，该组合不仅 S 高，且 S 受通气量的影响较小。APP 桨，配以不带斜齿的弯曲圆管，即‘FL’挡板、并以挡板兼作气体分布器时，S 值高于 APP 桨与 4FL-2f1 的挡板和气体分布器组合。因此若以固体粒子的均匀分散作判据，无论从叶轮形式、挡板配置上看，PP 液相本体聚合反应器的设计都有进一步改进的可能。

研究还发现，使用了带齿或不带齿的弯曲圆管挡板，若再另配环形气体分布器则分散效果都很差。

还研究了桨间距对 S 的影响，发现表 7-72 中的桨间距配置是最优的。

② 悬浮临界转速。研究了桨型对临界悬浮转速 N_{JSG} 的影响，发现上面几层桨对 N_{JSG} 的影响不大，而底层桨型对 N_{JSG} 的影响很大，底层桨采用三叶后掠式叶轮时 N_{JSG} 最低。由于底层桨对颗粒悬浮起决定作用，因此在研究其它因素对 N_{JSG} 的影响时，底层均采用三叶后掠式叶轮。

研究了各种挡板对临界悬浮转速的影响，见图 7-174，对 APP 桨来说，将 N_{JSG} 按从低到高的顺序排列为：4FL-2f1＜2FL(w)-2f1＜2‘FL’(w)-ms＜HFHF-ms，且用前两种挡板时，随气量增加、N_{JSG} 变化不明显。因此从临界悬浮转速的角度，圆管挡板上带齿是有利的。

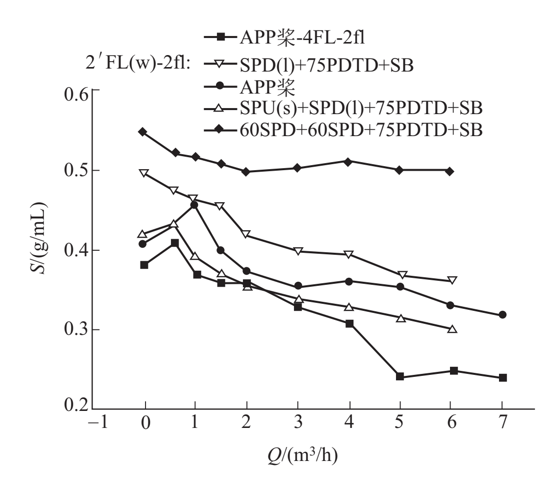


图 7-173 不同桨叶和挡板组合对 S 的影响

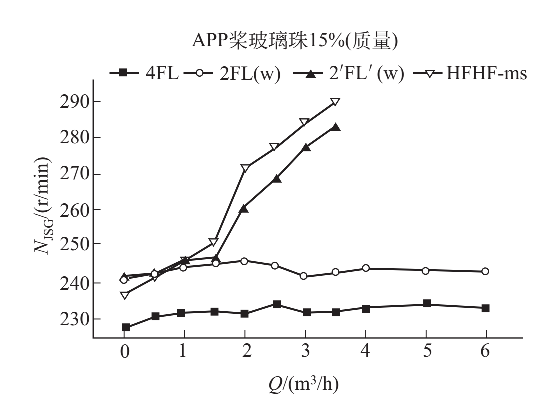


图 7-174 挡板和分布器对 N_{JSG} 的影响

③ 持气率。由图 7-175 可见，在几种底层桨中，以三叶后掠式叶轮作为底层桨时的持气率最高，简易轴流式叶轮的持气率略低，布鲁马金式叶轮的气体分散能力很差，持气率很低。

由图 7-176 可见，当底层叶轮采用三叶后掠式，而改换上三层叶轮的形式时，在所试验的 4 种组合搅拌器中仍以 APP 桨的持气率最高。

对各种挡板配置与持气率 Φ 的关系进行了研究，发现 Φ 以如下方式递减：

2FL＞2FL（w）＞2‘FL’＞4FL

但气量较高时由于气升脉动作用很强、补偿了挡板对流动阻碍引起的液流损失、持气率明显增高。另外还发现用窄平挡板配以大气体分布环的持气率最低。

当固定采用 4 块带齿的圆管作为挡板时，由图 7-177 可见，采用 2 块对称带齿圆管挡板

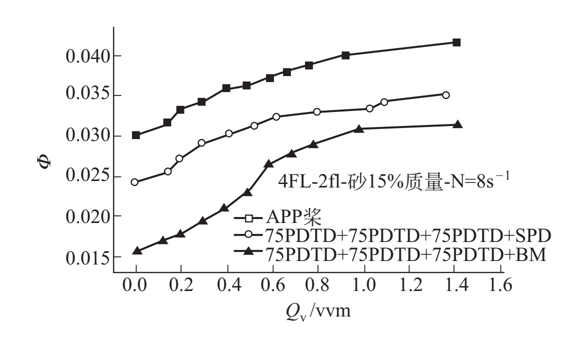


图 7-175　底层桨对持气率 Φ 的影响

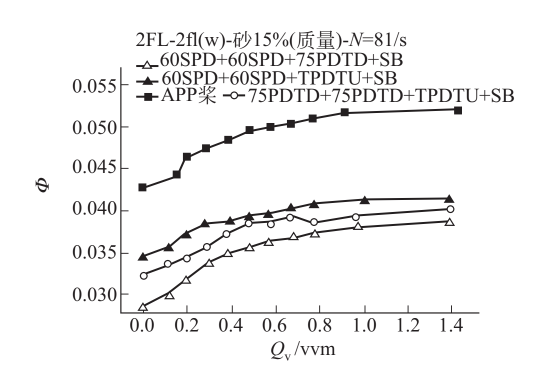


图 7-176　不同上三层叶轮对 Φ 的影响

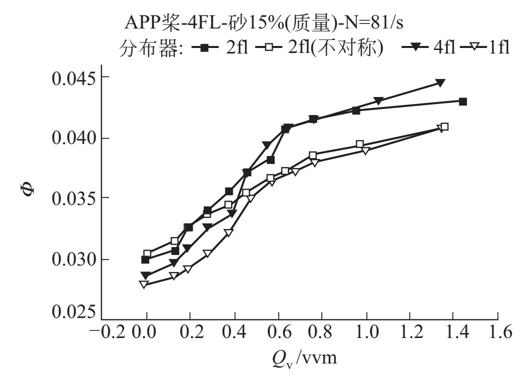


图 7-177　气体分布器对持气率的影响

(2FL) 兼作气体分布器时的持气率最高，2 块不对称 FL 挡板和 4FL 挡板的 Φ 略低一些，1FL 挡板的持气率最低。因此从持气率角度看，PP 液相本体聚合釜的挡板和气体分布器安排是良好的。

由以上的冷模研究结果可以得出以下几个结论：

① 在底层使用桨径较大的三叶后掠式叶轮对于粒子的分散混合、降低粒子的临界悬浮转速和增加持气率都是有利的；

② 对于如图 7-166 和表 7-72 所示 PP 液相本体聚合反应器那样长径比的气-液-固三相搅拌釜，至少需要三层叶轮，在底层使用三叶后掠式叶轮的前提下，其余的三层或二层之顶层叶轮可考虑使用没有圆盘的轴流式叶轮；

③ 用靠近槽壁安装的圆管形挡板兼作气体分布器肯定比用其它挡板加传统的圆环形气体分布器要好。至于采用 4 支还是 2 支圆管形挡板，挡板上要不要带齿，则对于粒子均匀分散、临界悬浮转速和持气率这三种判据，结论并不完全相同，可根据工艺要求进行选择；

④ PP 液相本体聚合反应器所用的叶轮和内构件虽然从粒子均匀分散性、临界悬浮转速、持气率三个角度看，并非每种状态都是最优，但从综合效果评价，其设计还是相当优良，确是经过优化筛选所得的一种搅拌器与内构件的配合。

Ⅳ. 两个烯烃聚合反应器的设计关联式

(1) HDPE 反应器

① 搅拌功率。冷模试验测得了 HDPE 反应器中空气-水两相状态下的搅拌功率 N_{PG}、持气率 Φ 和表面传热系数 h_j 的关联式。在未通气时，其功率准数 N_{PO} 为

$$N_{PO}=6.6 \tag{7-315}$$

在通气时的功率准数 N_{PG} 为

$$N_{PG}=0.983[N_A+0.0903Fr^{-0.296}(d/D)^{1.658}]^{-0.394}Fr^{-0.112}(d/D)^{0.202}$$

$$N_A=Q_G/Nd^3 \tag{7-316}$$

式中　d——桨径，m；

D——槽径，m；

Fr——弗鲁德数$\equiv dN^2/g$；

g——重力加速度，m/s^2；

Q_G——通气速率，m^3/s；

N——转速，r/s。

式(7-316) 由三组不同桨径的叶轮的156个数据关联所得，其平均偏差为8.7%。

② 持气率。持气率Φ与单位体积搅拌功率P_V(W/m^3)的关系为

$$\Phi=0.132(P_V)^{0.289}V_G^{0.607}$$

$$V_G=4Q_G/\pi D^2 \tag{7-317}$$

③ 表面传热系数。HDPE反应釜中气-液两相（空气-水）分散状态下的表面传热系数关联式

$$Nu=\frac{h_j D}{k}5.49[Re_N^{0.68}(d/D)^{1.42}+0.0911(N_A-0.043Fr^{1.9})Re_G]^{0.885} \tag{7-318}$$

式中　$Re_N=d^2N\rho/\eta$；$Re_G=V_GD\rho/\eta$；$N_A=Q_G/Nd^3$；

η——黏度，Pa·s；

ρ——密度，kg/m^3；

k——热导率，W/m·K。

(2) 丙烯液相本体聚合反应器

① 搅拌功率。在与丙烯液相本体聚合反应器几何相似的冷模试验槽（简称PP槽）内，测得了通气状态下（水-空气体系）的功率准数N_{PG}随通气数N_A和转速N的变化情况，如图7-178所示。由于三叶后掠式叶轮的搅拌功率在总搅拌功率中占的比例较小，因此在计算N_{PG}时，出于简化考虑，叶轮直径取斜叶圆盘涡轮的直径。从图7-110可见，在一定的搅拌转速下，N_{PG}随通气速率的增大而逐渐减小，并且搅拌转速越大，N_{PG}减小的幅度也越大。在较低的搅拌转速下，气速增大到一定程度时，功率准数会出现一个幅度不大的跃升（如图7-178中$N=200$r/min时的曲线），这是体系发生气泛所造成的。上述现象与7.3.6节中图7-110所示的研究气-液体系的标准槽中得到的结果基本相同。

由于在PP槽内的气-液体系中观察不到气穴现象，因此通气使搅拌功率减小的原因是叶轮区内的气泡使搅拌器受到的阻力减小。转速增大，体系中气泡数量增多，因此搅拌功率的减小幅度也增大。不过与在标准槽内得到的结果相比，N_{PG}减小的幅度要小得多。在图7-178中，随气速增大，N_{PG}至多只减小了35%，而在使用双层直叶圆盘涡轮的标准槽内，N_{PG}减小的幅度可达70%。由于PP槽的内部结构消除了气穴现象，从而有效地抑制了通气后搅拌功率下降的趋势，有助于提高搅拌器的泵送能力。考虑到搅拌功率行为的不同，不宜采用7.3.6节中给出的对标准槽中搅拌功率的关联形式来关联PP槽的搅拌功率。从图7-178可看出，可以用通气准数和含有搅拌转速项的弗鲁德准数直接关联N_{PG}，对非气泛状态下的实验数据进行考察，得到下式

$$N_{PG}=7.0N_A^{-0.0574}Fr^{-0.233} \tag{7-319}$$

该式取得了很好的关联效果，平均偏差仅2.1%，最大偏差不超过10%。

② 持气率。图7-179中为平均持气率Φ随搅拌转速N和通气速率Q_G的变化的曲线。可注意到，在每一个特定的搅拌转速下，平均持气率的变化都经历了这样一个过程：在较小的通气速率范围内，当气速提高到一定程度时，平均持气率提高的趋势变缓，曲线斜率变小；随着通气速率继续增大，曲线斜率又开始变大，平均持气率提高的趋势又有所回升，每条曲线都出现一个拐点。产生这种现象可能与PP槽的特殊的进气方式有关，气速较小时，在圆管挡板口

喷出的气流不能全部地进入叶轮的作用范围内，有一部分气体会短路逸出，因而在某一通气速率范围内，随通气速率的增加，平均持气率增加缓慢，即曲线斜率变小；而当通气速率进一步增大时，喷出的气流全部进入叶轮作用区，平均持气率又能进一步增高，曲线的斜率又变得大起来。

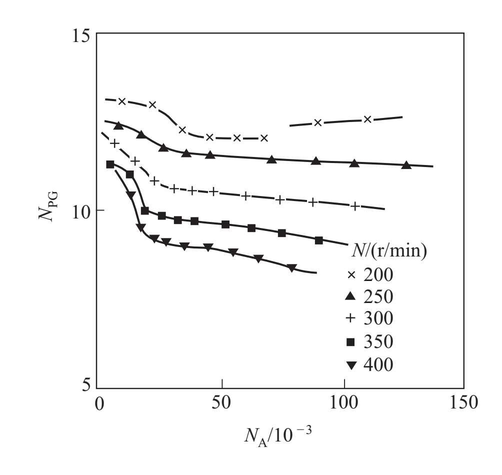


图 7-178　PP 槽的通气搅拌功率数 N_{PG} 与通气数 N_A 和转速 N 的关系

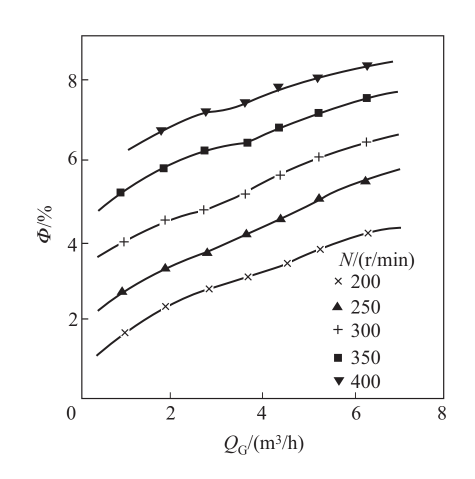


图 7-179　PP 槽的持气率 Φ 与通气速率的 Q_G 和转速 N 的关系

在一定的通气速率下，随转速的提高，平均持气率总是在提高的。

求得平均持气率的关联式为

$$\Phi = 0.0393[(P_G + P_A)/V_L]^{0.53} V_G^{0.254} \tag{7-320}$$

式中　P_G——通气时的搅拌功耗，W；

P_A——通气时的气体膨胀功耗，W；

V_G——表观气速，m/s；

V_L——液体体积，m^3。

上式的平均偏差仅为 4.1%。

③ 表面传热系数。在设计和放大搅拌槽式反应器时，传热问题往往占有重要地位，气-液二相体系和气-液-固三相搅拌反应器也不例外。到目前为止，仅有少数文献涉及了搅拌槽内气-液和气-液-固体系的传热研究，且关于通气后表面传热系数是增大还是减小这一基本问题尚存在较大的分歧。如 7.3.6 节中所述，这些问题在侯治中的硕士论文中得以澄清。

侯治中还针对 PP 槽实测了气-液二相（水-空气）系的表面传热系数。考虑到工业应用背景，传热实验在与丙烯液相本体聚合反应器几何相似的 PP 槽内进行，叶轮直径均采用 $d/D=0.4$。从而提出了一个传热模型，即引入无量纲数 Hz 来描述操作条件对表面传热系数的影响。

$$Hz = Re_N^a + A(N_A - BFr^b)Re_G \tag{7-321}$$

式中，用搅拌雷诺数 Re_N 反映搅拌引起的湍流使表面传热系数增大的效应，用通气雷诺数 Re_G 反映通气引起的二次循环流使表面传热系数增大的效应。考虑到使表面传热系数减小的临界转速与气体临界分散转速关系密切，式（7-321）采用了关联气体临界分散转速的 N_A 和 Fr 的适当组合来反映表面传热系数开始减小的临界条件，并与 Re_G 一起描述通气对表面传热系数的两种影响：$N_A < BFr^b$ 时，气速增大，使表面传热系数减小；当气速增大到使 $N_A > BFr^b$ 时，表面传热系数将随气速增大而增大。式（7-321）中系数 A、B 和指数 a、b 与搅拌

器的类型和体系有关。

对 PP 槽搅拌器的实验数据进行关联，得

$$Hz = Re_N^{2.73} + 6.22 \times 10^9 (N_A - 0.70 Fr^{1.85}) Re_G \tag{7-322}$$

传热模型为

$$Nu = 0.675 Hz^{0.236} Pr^{0.33} V_{is}^{0.14} \tag{7-323}$$

用式(7-322) 和式(7-323) 关联，平均偏差仅 5.2%，最大偏差小于 20%。

当气速为零时

$$Hz = Re_N^{2.73} \tag{7-324}$$

将上式代入式(7-323) 得

$$Nu = 0.675 Re_N^{0.644} Pr^{0.33} V_{is}^{0.14} \tag{7-325}$$

该式与经典的牛顿流体的槽壁侧表面传热系数关联式，即式(7-326) 非常接近

$$Nu = 0.74 Re_N^{0.644} Pr^{0.33} V_{is}^{0.14} \tag{7-326}$$

上述结果说明，传热模型式(7-323) 合理地反映了搅拌和通气对表面传热系数的综合作用，适用范围宽，预测偏差小，满足气速为零时的边界条件，是一个可用的传热模型。

7.4 气-固流化床反应器

流化床反应器是化工、冶金、石油炼制、能源、轻工、医药、生物制品和环境保护等众多工业过程系统中的一类重要的反应装置。本节主要内容：气-固流化床反应器的基本类型及其特点，典型的工业应用例子，床内的流体力学特性、热量和质量传递过程的基本规律及其相关参数的计算和确定，流化床反应器的数学模型，工程放大和设计原则等。

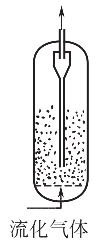
7.4.1 基本类型及其特点

流化床操作的基本特征是流体（气体和/或液体）以较高的流速通过床层，从而带动床内的固体颗粒（粒子）作迅速运动，使之悬浮在流动的主体流中，呈现出类似流体的一些特征，故而得名。床内相应的流动状态（流态）常称为流态化。

(1) 流化床反应器的分类

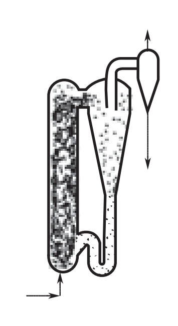
① 按流化体系分类

一类为气-固相流化床反应器。按器内发生的反应过程的不同，又可分成气相催化反应过程和气相非催化反应过程（如煤的燃烧和气化，矿物的焙烧和煅烧等）。另一类为液-固（相）和气-液-固（三相）流化床反应器。后者将在 7.4.6 节中介绍。



(a) 鼓泡流化床

(b) 湍流流化床



(c) 快速(循环)流化床

图 7-180 三类典型的气-固流化床反应器

② 按流态分类

在液-固流化床反应器，固体颗粒均匀地分散在液体中，成拟均相状态，常称为散式流态化或均相流化床反应器。在气-固流化床反应器，流化气速的变化范围很大，流态化的特性可以很不相同。一般可以分成三类：鼓泡流化床、湍流流化床和快速流化床反应器（图 7-180）。在这些流化床，固体颗粒在不同程度上成团聚状态，常称为聚式流态化。

(2) 基本结构

流化床反应器除筒体（圆筒型或矩型）外，还包括气（液）体分布器、固体颗粒、内部构

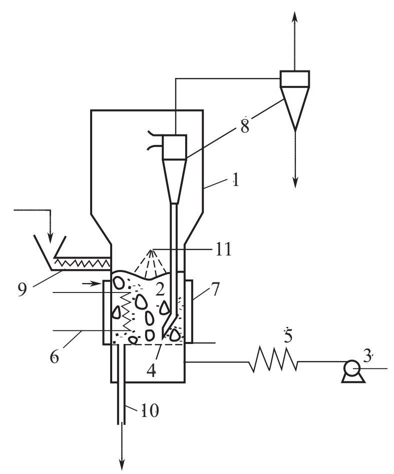


图 7-181　流化床反应器的一般结构

1—床体；2—固体颗粒；3—风机；4—气体分布器；5—预热器；6—内部换热器；7—夹套换热器；8—旋风分离器；9—固体颗粒加料器；10—固体颗粒出料器；11—喷雾加料

件（如换热构件、控制气泡或颗粒运动等专门构件）、颗粒的捕集/回收系统以及气源等。有时还需设置其它的部件，如颗粒的输入/输出系统，气体射流、机械搅拌、振动和电磁等外加力力场来改善流化质量。图 7-181 给出了气-固流化床反应器的一般结构示意图。

（3）基本特点

流化床反应器具有其特有的优异性能，在工业上得以广泛应用。其特点如下。

① 流化粒子在床内作着强烈的循环运动，使气、固两相以及颗粒和颗粒之间有效地接触和混合，且强烈地冲刷埋在床内的换热构件和器壁。它们之间有较高的传热速率，易使床层温度达到均匀。一般不会出现在固定床反应器中经常遇到的“热点”和“飞温”现象。反应可在较低的温度下进行，对催化剂活性的要求不太苛求。冷物料（气体，液体和/或固体）进入床后，几乎可以瞬时地达到床层温度，出口气体和固体颗粒还会携走大量的反应热。所以流化床反应器特别适用于强放热或热敏性反应过程。

② 固体颗粒能方便地加入或移出反应器，亦能在两台反应器之间作循环运动。对易失活的固体催化剂颗粒，就能在两台反应器中分别地进行反应和催化剂的再生操作。

③ 催化剂颗粒的粒度一般很小，粒内的扩散阻力一般可以忽略不计。

④ 低的压力降。

⑤ 机械结构简单，便于制造，适用于大的工业生产过程系统。工业反应器的床径可以从 0.05m（如硅烷的热裂解）到 10m 不等。

但是流化床反应器亦有其自身的一些缺点，从而限制了它们在工业上得以更多的应用。

① 流化粒子和气体在器内返混严重，粒子的流动更接近全混流，气体又易发生“旁路”现象，所以反应物的转化率一般较低。特别在固体粒子加工过程中，由于粒子在器内的停留时间有较宽分布，严重地影响过程的效率，亦会降低产品的质量或品位。

② 对流化粒子的粒度及其分布都有一定要求和限制。粒径 d_p 小于 3×10^{-5}m 或大于 3×10^{-3}m（$d_p<30\mu m$ 或 $d_p>3mm$）的颗粒难以流化而常不被采用。

③ 在床的底部分布板区，气、固两相之间的流动和混合十分强烈，反应相当剧烈，一般都会存在着很陡的温度和浓度梯度。而在床面上方的自由空间（稀相）区，颗粒在上升气流中呈离散的悬浮状态，气、固两相之间接触充分，容易发生二次反应（如深度氧化反应等），导致过程的反应选择性的降低，温度的控制亦较困难。

④ 当有两个或多个组分参与反应时，完全反应（或都有较高的转化率）几乎是不可能的。这是由于床内返混严重，气体的旁路现象在所难免之故。为此，要慎重地考虑过量组分及其过量比的确定。

⑤ 虽然在床内设置诸如横向挡板或搅拌器等机械设置，或增设电磁等外加力场，都能有效地改善流化质量。但这样势必会导致床的结构、操作和控制变得更为复杂和困难。投资亦将增加。

⑥ 为了捕集和回收固体颗粒，以免损失昂贵的催化剂粒子并能保持床层有一定的细粉比，

又为避免造成环境污染，通常要在床的内部或外部设置高效和耐磨的多级旋风分离器等气、固分离器。

⑦ 流态化现象相当复杂，在不同尺度或规模的流化床内，流化特性大相径庭。从实验室或中试规模的装置中获得的一些结果，往往很难直接应用于过程开发和工程放大工作中。对于复杂的反应过程更是如此。目前还多是采用多级放大方法。

7.4.2 工业应用

7.4.2.1 各类反应过程

对于气-固流化反应体系，又常分为气相催化反应过程、气相非催化反应过程和气-固相反应过程等几类。

（1）气相催化反应过程

这类反应过程，作为催化剂的流化颗粒本身，其化学和物理性质很少会发生变化，但它应具有理想的反应活性和选择性，还要有良好的物理性能，如对颗粒的粒度及其分布、密度和机械耐磨性都有一定的要求和限制。重要的工业应用有：烃类的催化裂化和重整，有机化合物的合成（如苯酐，醋酸乙烯，氧氯化法合成氯乙烯，丙烯腈，α-烯烃的聚合，烃类的氧化和氯化等），费-托合成和 SO_2 氧化制 SO_3 等。

（2）气相非催化反应过程

该类反应过程在石油化工中的应用尚不多见。典型的有：烯烃的水合反应、烃类和硅烷的热裂解等。在反应过程中，流化颗粒本身是惰性的，它只起着均衡传热介质的作用，或作为沉积反应产物的核心。

（3）气-固相反应过程

该类反应过程，流化颗粒和气体都参与反应和发生变化。反应产物可以是气体、液体或热能，或兼有之。一般地，对颗粒的粒度和密度没有太严格的要求。在工业上重要的应用有：煤的燃烧和气化，矿物的焙烧、煅烧和加氢还原反应，铀的氟化物和氧化物的制备，废渣和废液的焚烧等。

7.4.2.2 工业应用的例子

（1）烃类的催化裂化

烃类的催化裂化是石油炼制工业的重要生产装置。多用分子筛作为催化剂，催化裂化沸程在 270～570℃之间的混合油品（芳烃、烷烃和环烷烃等），生产汽油、煤油柴油等。副产物主要为 C_2-C_4 烷烃。反应温度在 500～600℃。在裂化过程中，碳迅速沉积在催化剂颗粒的表面上而失活。需再生。图 7-182 给出了几种典型的催化裂化装置的示意图。

尽管它们在结构上有所不同，但是它们的操作原理是一致的：油料在反应温度下以高速气流通过反应器进行反应；依靠压力差和用高压蒸汽和空气以气流输送方式把失活了的催化剂颗粒送回再生反应器再生，再生后的催化剂颗粒又返回到反应器再参与反应。周而复之。高温再生的催化剂颗粒和蒸汽提供了裂化（吸热反应）所需的热能。因为失活的催化剂颗粒会吸附着油品，所以在进入再生反应器之前需先经过以蒸汽提升的汽提器（段）进行脱吸和回收。

（2）丙烯腈流化床反应器

该反应是在铋-钼催化剂存在下，氨、氧和丙烯之间进行的气相反应过程

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}N + H_2O$$

图 7-183 是美国 SOHIO 公司（现为英国 BP 公司兼并）开发的反应装置示意图。该反应

器的特点是反应在接近反应混合物的爆炸极限的情况下进行反应的。SOHIO公司采用了两股进料方式（一为氨和丙烯混合物，另一为空气），和对喷的管式分布器，使气体混合得很好，以达到上述的目的。

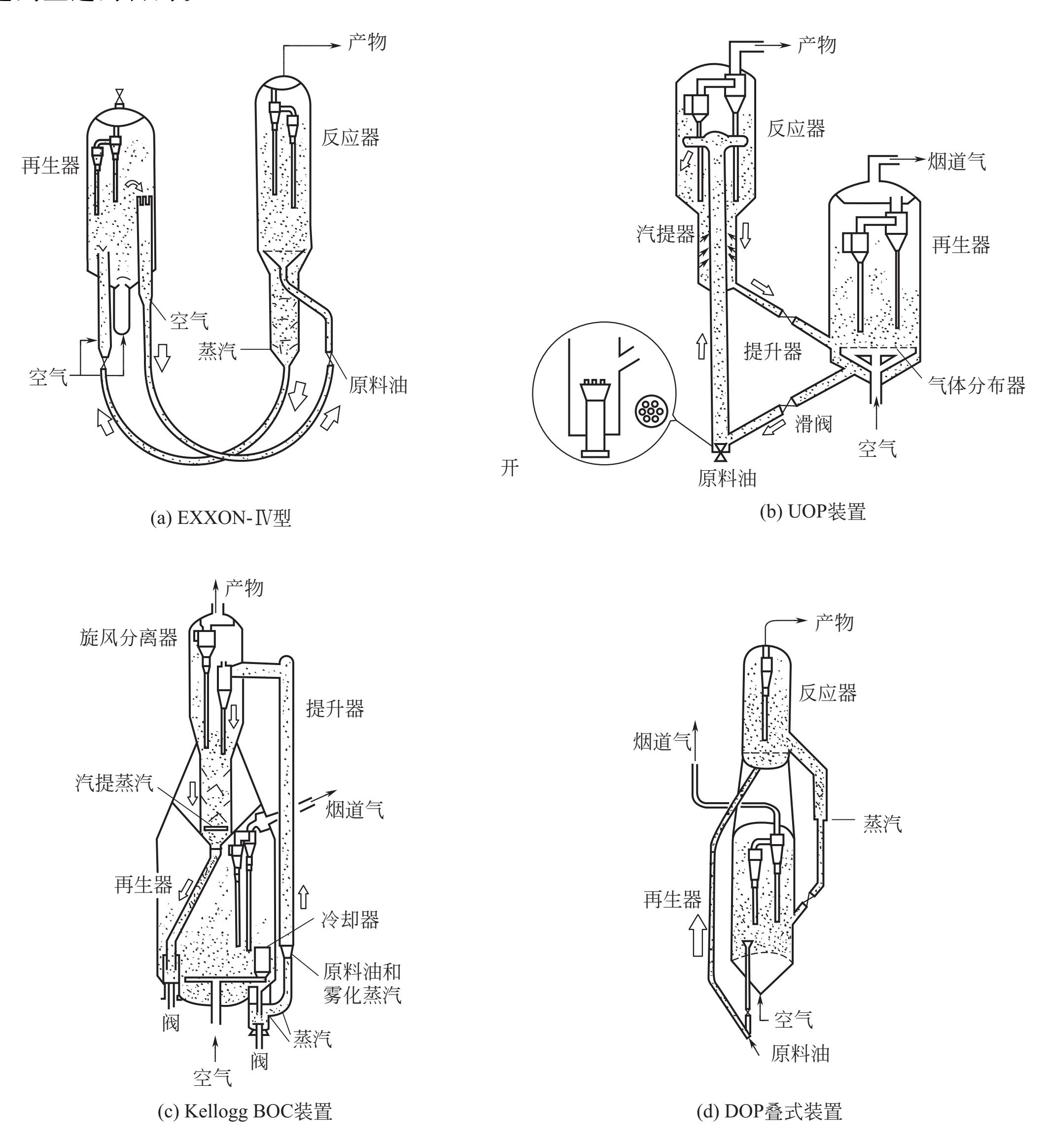


图 7-182　几种典型的催化裂化装置

联合化学反工程研究所浙江大学分所（UNILAB）根据该反应是一典型的氧化-还原反应过程，气相氧与催化剂中的晶格氧之间的传递是反应过程的控制步骤的特点，提出和设计了一种专门的内部构件和特定的气体分布方式（参见图 7-184）。借此使床层物理地分成上、下两段，每段的气氛中的氧浓度不同且可容易地进行调节，从而能更理想地完成该氧化-还原反应过程。该套技术已在某一 50000t/a 级装置中实现工业生产。过程转化率和选择性比 SOHIO 反应器分别高出 2～4 和 1～2 个百分点。

（3）费-托合成

图 7-185 为一循环流化床费-托合成反应器的示意图。操作压力为 2100kPa。在反应器底

部，催化剂颗粒与原料气（CO 和 H_2）混合后（温度约 315℃），快速提升和进行反应。转化率接近 85%。

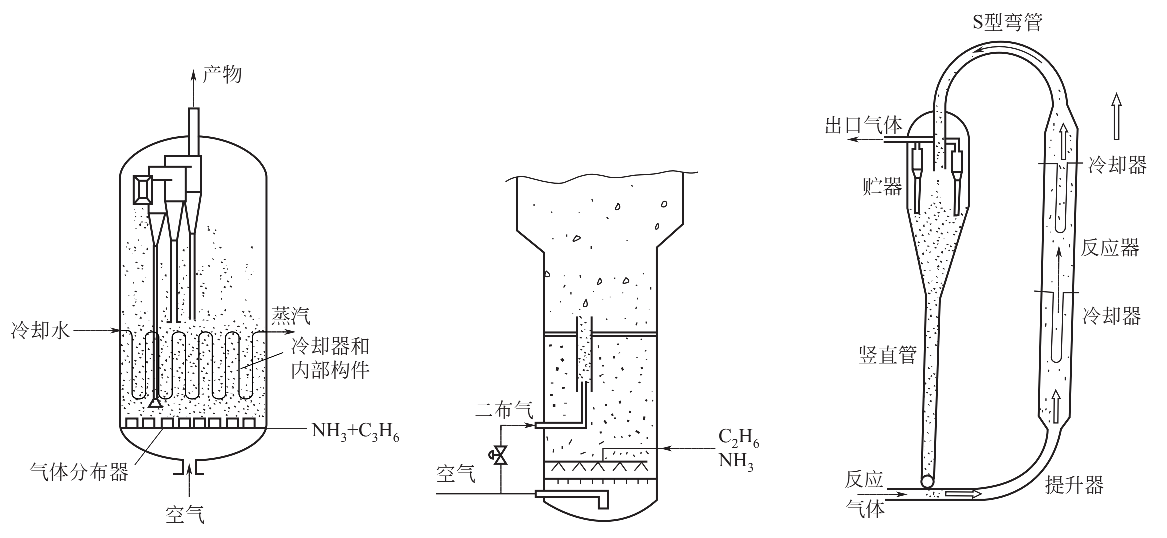


图 7-183　丙烯腈流化床反应器　图 7-184　UL 型丙烯腈流化床反应器　图 7-185　流化床费-托合成反应器

7.4.3　流化床的流体力学特性

流化床反应器系统中进行的反应过程，与床内的流体力学有着直接关系。如何根据化学反应过程的特点，选择满足过程要求的催化剂颗粒的粒径及其分布、流化状态，是设计流化床反应器首要和关键的一步。

7.4.3.1　颗粒的分类及其对流态化的影响

颗粒的物理性质，诸如颗粒粒径的大小及其分布，密度，形状，休止角，强度和凝集性等对床内发生的流化特性有很大的影响。对于气-固流化床体系，Geldart 根据颗粒的流化特性与粒径的关系，提出一个通用的分类方法，沿用至今。他把不同的颗粒分成 A，B，C 和 D 四类，并将它们在以（$\rho_p-\rho_g$）对 d_p 标绘的图上示出，参见图 7-186。表 7-75 列出了各类颗粒的一些特征。注意，从某一类颗粒体系得出的结果往往不能应用于其它体系。

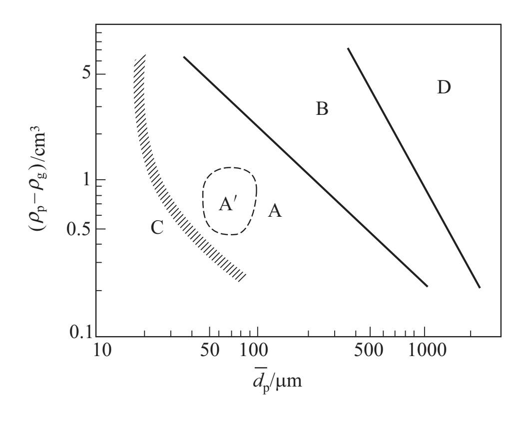


图 7-186　Goldart 颗粒分类

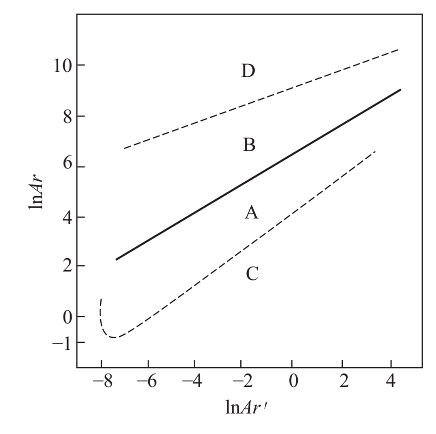


图 7-187　修正颗粒分类

Ar——阿基米德准数$\equiv d_p^3\ (\rho_g-\rho_s)^2 g/\mu_g^2$；

Ar'——修正的阿基米德准数$\equiv d_p^3\ \rho_g^2 g/\mu_g^2$

有研究表明，流体的黏度对颗粒的流化特性也有明显的影响。孙光林和王樟茂等提出了修正的颗粒分类图。如图 7-187 所示。

表 7-75 颗粒的分类及其基本特点

颗　　粒	C类	A类	B类	D类
		性　　　质		
特点	易团聚	易气流提升	易鼓泡	易喷动
实例	面粉	FCC 颗粒	砂粒	煤粒
粒度	$\bar{d}_p \leqslant 20\mu m$	$20\mu m < \bar{d}_p \leqslant 90\mu m$	$90\mu m < \bar{d}_p \leqslant 650\mu m$	$\bar{d}_p > 650\mu m$
沟流	存在	很少	可忽略	可忽略
喷动(射)	无	无	只在浅层床中有	易发生
崩溃速率	—	低	高	高
床层膨胀	低	高;初期无泡	中等	中等
气泡形式	无气泡	底部平坦的球状	稍稍凹形的球状	球状
流变性	高塑性	黏度中等	黏度相当大	黏度相当大
颗粒混合	很慢	快	中等	慢
气体返混	很低	高	中等	低
节涌形式	—	轴对称	基本轴对称	沿器壁发生
$\bar{d}_p$ 对流体力学的影响	不清楚	显著	较小	不清楚
粒度分布的	不清楚	显著	可忽略	可能发生离析效应

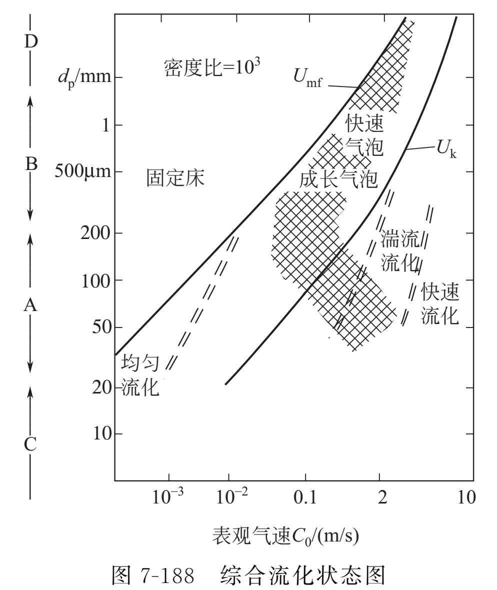


图 7-188　综合流化状态图

由上述各种颗粒的流化特性可知，A 类颗粒的流化特性最好，B 类颗粒次之，而 C、D 类颗粒最差。但并非所有的流化过程一定都要选用 A 类颗粒，根据各过程的特点，不同的过程可选用不同类别的颗粒。Deemter 曾给出过颗粒粒径和流化气速对流化状态的影响的综合流态化图（参见图 7-188）。

7.4.3.2　流域和流域的过渡

随着流化气速的不断增高，器内的流化特性会发生很大的变化。一般地，流态化可以分成如下几个流域：均匀膨胀，鼓泡流态化，节涌流态化，湍流流态化，快速流态化和气流输送等。图 7-189(A)，(B) 分别给出了流域随表观流化气速的变化（或过渡）和它们相应流态的示意图。表 7-76 列出了各流域的一些基本特征。但在同一个装置中，无论流化气速如何变化，上述诸流化状态不一定都会发生或被观察到。这由于流域的转变点的流化气速不仅仅与颗粒的性质（粒度及其分布、密度等）有关，其它因素（床径、床层深度和内部构件等）亦会起着重要作用。对于流域和流域的划分已有过详细的评述。

图 7-189(B) 中的第三种流域，常在液-固流态化体系发生。一般地，颗粒在液体主流中呈均匀离散状态。故常称为散式流态化。后几种流域常在气-固流态化体系中发生，颗粒总在不同程度上成团聚状态，故常称为聚式流态化。当流化气速 U_f 超过最小（起始）流化速度 U_{mf} 后，床层中的颗粒开始流化。进一步增加流化气速并超过起始（最小）鼓泡速度 U_{mb} 以后，床层中就会出现气泡而进入鼓泡流态化区域。U_f 再增高和达到最小节涌点下的流化气速 U_{ms}，

床层就会发生节涌现象。当 U_f 再增高，流域就可能过渡和进入湍流流态化，该转变点的流化气速记为 U_k。当 U_f 最再增高并达到颗粒沉降速度 U_{tr} 后，流态将从湍流流态化过渡到快速流态化。

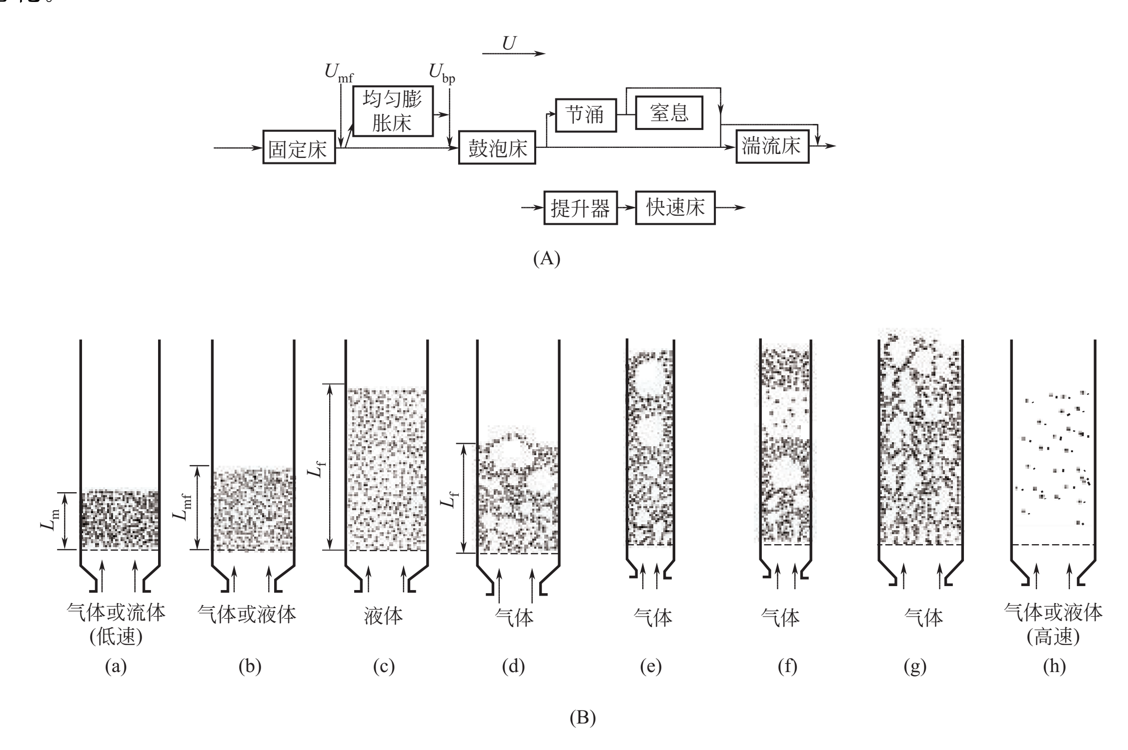


图 7-189　流化床中可能发生的流域

（A）流域及其过渡；（B）各流域的形态

（a）固定床；（b）最小流化床；（c）均匀膨胀；（d）彭泡流态化；

（e）节涌（轴向）；（f）节涌（扁平状）；（g）湍流流态化；（h）快速流态化和气流输送

表 7-76　流域和流域的过渡

区域	气速范围	流　域	特　　征
1	$0\leqslant U_f\leqslant U_{mf}$	固定床	颗粒静止，气体从粒间流过
2	$U_{mf}\leqslant U_f<U_{mb}$	散式流态化	床层均匀膨胀，床层顶部有明显的界面，很少会发生聚集状态，压力波动很小
3	$U_{mb}\leqslant U_f<U_{ms}$	鼓泡流态化	分布板区有较大的空隙率和有细小气泡生成。气泡在上升过程中不断反复地发聚、并和、分裂，泡径随之增大，直到床面破裂。可见到波动的床面，存在着较大幅值的不规则压力波动
4	$U_{ms}\leqslant U_f<U_k$	节涌流态化	易在小尺度床中发生，泡径可能与床径相当，床面会发生周期性波动，压力波动大而规则，可能发生窒息现象
5	$U_k\leqslant U_f<U_{tr}$	湍流流态化	无明显的气泡存在，空隙率大，床面很难确定。压力波动小且规则。有颗粒絮状物或团聚物出现
6	$U_{tr}\leqslant U_f$	快速流态化	不存在确定的床层界面。因颗粒会随上升气流携出反应器，需在床底部不断地添加颗粒。颗粒呈絮状物，且多数沿壁向下运动；含有大量离散颗粒的气体趋向床的中心而向上运动。在给定的颗粒加料速率下，空隙率随之增加，并进入稀相气流输送状态

对于气-固流化体系，U_{mb}和 U_k 在实验中易被观察到和定义（在转变点，床层的压降和压力波动有明显变化）。而其它几个流域的过渡是逐步的，流态不可能有明显的变化，流域的转

变点不易定义。此外，在设有内部构件的流化床中，有可能出现两个不同流化特性的流化状态（流域）。

7.4.3.3　流化状态的识别

对于一现有的生产过程，如何利用已知的操作条件识别该生产状况处于何种流化状态；而对于一新开发过程，又如何确定操作条件，使流化床反应器能在与反应特性相匹配的流域内运行，这是常遇到的两个实际问题。下面将给出有关的识别和计算方法。

Wilhelm 和 Kwauk 在实验的基础上，提出了下述判别式

$$F_{rm} \equiv U_{mf}^2/(d_p g) < 0.13 \quad \text{散式流态化}$$
$$F_{rm} > 1.3 \quad \text{聚式流态化} \tag{7-327}$$

许国军和王樟茂利用液-固流态化中液相侧的轴间混合扩散系数与流速的关系，提出了如下的判别式

$$\varepsilon \begin{cases} < & & \text{聚式流态化} \\ = & 0.819 Re^{0.0152}/\phi_3^{0.0542} & \text{稳态极限} \\ > & & \text{散式流态化} \end{cases} \tag{7-328}$$

7.4.3.4　鼓泡流态化

鼓泡流化床反应器是工业上常见的一类反应器，研究得较为充分。图 7-190 给出了该类反应器床层的一般结构示意图。床内明显地存在着三个区域，它们对反应过程的作用很不一样。

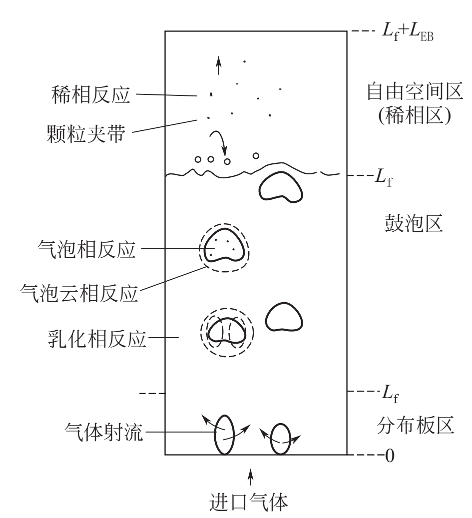


图 7-190　鼓泡流化床反应器中反应区

（1）分布板区

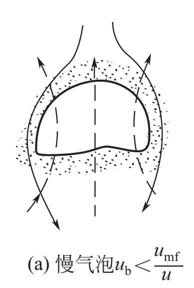
靠近分布板的区域称为分布板区。在该区存在着高速的气体射流（垂直的或水平的）和细小的气泡。在该区，气、固两相接触和混合十分激烈，可发生剧烈反应。实际的反应转化率往往会占到过程总的反应转化率很大的份额，从而在该区可能有很陡的温度和浓度梯度。

（2）鼓泡区

按两相理论，当流化气速超过起始鼓泡速度后（$U_f > U_{mb}$），分布板上方的床层就会出现气泡，且沿床自下而上地运动。在上升的同时，又会不断地发生聚并和分裂现象，气泡随之增大，直至上升到床层表面而破裂。上升气泡的行为（泡径和速度等）决定了反应过程的操作特性。气泡以外的部分称为乳化相。一般认为，乳化相是处于最小流化状态的（$U_e = U_{mf}$，$\varepsilon_e = \varepsilon_{mf}$）。

在乳化相，当流过颗粒之间的气体（乳化气）的实际速度 u_e（一般认为，$u_e = U_{mf}/\varepsilon_{mf}$，确切地应为 U_{mb}/ε_{mf}）比气泡上升速度 u_b 为高时。乳化气将会穿过气泡而上。此种状态下的气泡称为慢气泡［图 7-191(a)］。当使用粗颗粒时，就会呈现出此类现象。当使用细颗粒时，$u_e < u_b$，此种状态下的气泡称为快气泡［图 7-191(b)］。气泡的性质（气泡的结构、泡径和速度等）决定了流态化的性质，从而直接影响器内进行的反应过程。

一般认为，快气泡由三部分组成（图 7-192）。上升气泡的外围有部分围绕气泡作环流运动而成一薄层。称它为气泡云。气泡下部常呈凹形，该处的压强最低，有尾涡形成。它与气泡云融为一体，总称为气泡晕。尾涡中会吸入和裹带固体颗粒，它们随同气泡一起作向上运动。



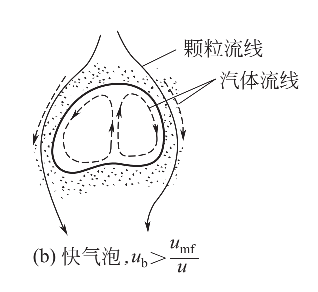




图 7-191　气泡及其周围流线

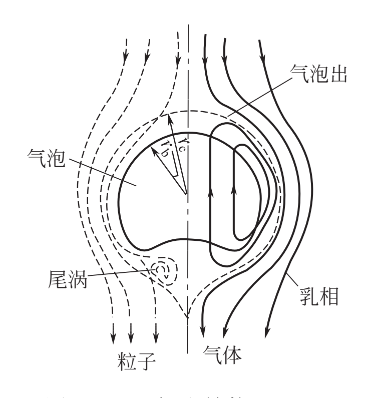


图 7-192　气泡结构

气泡内部可能含有少量的呈离散状态的固体颗粒。

在不同的反应条件下（局部浓度和/或温度），在气泡晕、气泡云和气泡相内部都可能会发生反应。此外，当流化气速足够高时（$U_f/U_{mf}>6\sim11$），乳化相中会存在下流气流，使乳化相中的颗粒作向下净运动，加剧返混，导致反应转化率降低。

（3）自由空间区（稀相区）

气泡上升到床层表面破裂的同时，会把部分的固体颗粒向上抛洒。其中较粗的颗粒借重力作用，返落回床层；其余较细的颗粒则被上升气流所夹带、扬析和进入床的上方空间。颗粒呈离散状态悬浮在该空间，其固含率大大低于鼓泡区的固含率，故称它为自由空间或稀相区。鼓泡区又称密相区。在稀相区易发生二次反应，温度控制亦较困难。

（4）各区对反应过程的作用

对于中等速率和快速气相速反过程（如对一级反应，反应速率常数 $k_1>5\text{s}^{-1}$者），床内的气泡行为和流体力学起着重要作用。对于慢反应过程，最为重要的参数是气体的停留时间。

对于有固体颗粒参与反应的气-固相反应过程，虽然鼓泡区的流体力学起着重要作用，但是在许多情况下，在自由空间区，颗粒会进一步反应，导致颗粒粒径不断缩小（如煤的燃烧和气化）或长大（如 α-燃烃的聚合过程）。此外，颗粒在旋风分离器和其出料管之间作着循环运动，所以稀相区的流体力学亦起着重要作用，需加以一并考虑。一般地，只要在鼓泡区反应气体的浓度能维持在一定水平和有足够高的传热速率，影响反应过程最为重要的参数是固体颗粒的停留时间及其分布（RTD）。RTD 与气泡的结构和运动、床径和床内设置的内部构件以及颗粒的性质（密度，粒度及其分布等）密切相关。

由于流化床内的流体力学过于复杂，很难期望能用它来测定较为精确的化学反应动力学，而需用流体力学条件比较简单的反应器来测定，如固定床反应器、无梯度反应器等。此外，供流化床反应器模型和设计之用的化学反应动力学应在较宽的温度、浓度范围和较高转化率的条件下测定。这是由于流化床两相性质所决定的：一般在气泡相不会发生反应，大部分反应是在乳化相中进行和完成的，所以其反应转化率可能会比过程总的转化率要高得多。同时，由于伴随有较大的热效应，其温度亦可能比气泡相高。另外，工业上应用得较多的是幂函数型反应动力学方程。

7.4.3.5　重要参数及其计算

（1）气泡尾涡（迹）

气泡尾涡中的颗粒是造成流化床中颗粒循环的主要原因之一。若令气泡体积为 V_b，尾涡

体积为 V_w，则尾涡所占气泡总体积的分率为 $f_w = V_w/(V_b + V_w)$。图 7-193 和图 7-194 分别示出了气泡的一般结构图和颗粒特性的关系图。一般地，对较规则的球形颗粒，$f_w \approx 0.3 \sim 0.4$，对不规则形状的颗粒，$f_w \approx 0.2$。掘尾等和 Granfield 等根据气泡理论，求得的 f_w 的计算式分别为

掘尾关联式

$$f_w = 4/[2 + 3a - a^3 - (b/a)^3 - (b/a)^3(2 - 3b + b^3)] - 1 \tag{7-329}$$

其中，$a \equiv \cos(\theta_b/2), b \equiv \sin(\theta_b/2)$

由上两式可知，当 $\theta_b = 120°$时，$f_w = 0.29$；当 $\theta_b = 140°$时，$f_w = 0.44$

Granfield 关联式

$$f_w = 0.785\exp(-66.3\,\bar{d}_p)/[\rho_p(1 - \varepsilon_{mf})] \tag{7-330}$$

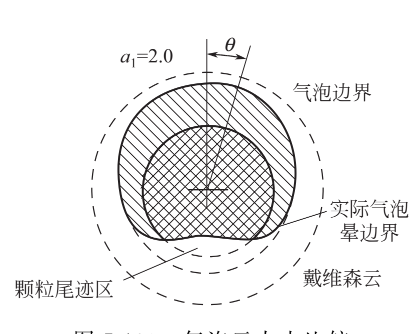


图 7-193 气泡云大小比较

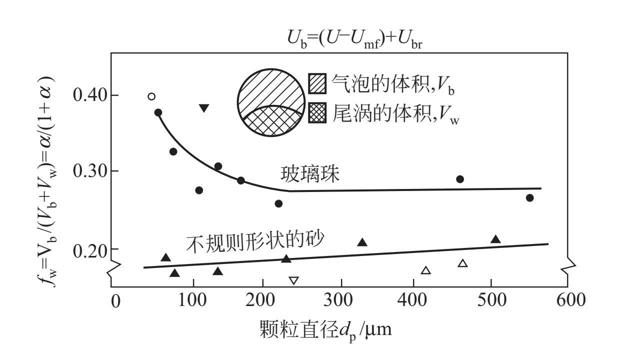


图 7-194 尾涡体积和气泡体积之间关系

●—玻璃珠；▲—不规则形状的天然砂；▼—聚丙烯颗粒；
○—Synclyat 催化剂；▽—菱镁矿；△—碎煤

(2) 气泡云

气泡在床内上升过程中形成的气泡云被认为是气泡在床内稳定存在的主要原因。对于气泡云的大小，Rowe 等提出如下的计算式

$$(R_c/R_b)^3 = (U_{br} + 2U_f)/(U_{br} - U_f) \tag{7-331}$$

式中 R_c——气泡云的半径，m；

R_b——气泡的半泡（泡径），m；

U_{br}——气泡的上升速度，m/s；

$U_f \equiv U_{mf}/\varepsilon_{mf}$，m/s。

Murray 等给出如下的计算式

$$(U_{br} - U_f)(R_c/R_b)^4 - U_{br}(R_c/R_b) - 4U_f\cos\theta_b = 0 \tag{7-332}$$

(3) 气泡的泡径

① 初始气泡的泡径 d_{bo}。初始气泡的泡径指气体从气体分布器出来后所形成的最初气泡的大小，它与气体分布器的型式有关。许多研究者作过研究，提出了不同的计算式，但差别不大。秦霁光综合了一些研究者的实验数据，提出了对于各种类型分布器都能适用的关联式

$$d_{bo} = 1.63G^{0.4}/g^{0.2} \tag{7-333}$$

② 气泡泡径（d_b）沿床高的变化。气泡在上升过程中，一方面是由于气泡间的聚集，另一方面由于随着气泡的上升，作用于气泡上的有效静压强减小，从而使气泡不断长大，直止达到稳定的气泡泡径。气泡沿床层高度长大的规律计算式有

Kobayashi 式

$$d_b = 1.4\rho_p d_p\left(\frac{U_o}{U_{mf}}\right)h + d_{bo} \tag{7-334}$$

Geldart 式

$$d_b = 0.27(U_o - U_{mf})^{0.94}h + d_{bo} \tag{7-335}$$

式中　h——床高，m。

③ 最大气泡直径 d_{bmax}。在床中，当气泡长大到一定程度后，它将破裂。因此，对于一给定的体系，床内有一最大气泡径。Daridson 和 Harrison 认为，当气泡在床中的上升速度大于床内颗粒的带出速度时，颗粒将从气泡的顶部切开气泡，并提出了如下的关联式

$$d_{bmax} = (U_t/0.711)^2/g \tag{7-336}$$

Mori 和 Wen 亦提出过如下的关联式

$$d_{bmax} = 2.59G^{0.4}/g^{0.2} \tag{7-337}$$

式中　G——质量流量，kg/s。

④ 平均（当量）气泡直径 d_{be}。在有关流化床反应器的数学模型和定量分析时，一般都用平均（当量）气泡直径 d_{be}来表示。按两相理论，可得

$$d_{be} = \frac{1}{g}\left(\frac{H_{mf}}{H_f - H_{mf}} \cdot \frac{U_o - U_{mf}}{0.711}\right)^{0.5} \tag{7-338}$$

也有用气泡沿床高长大的公式，但式(7-334) 或式(7-335) 中的 h 用（$H_f/2$）代入，计算得的气泡径作为平均气泡径。

（4）气泡的上升速度 u_b

气泡由于有一定的动能和与乳化相存在着密度差，在床中将以一定的速度上升。

① 单个气泡上升速度 u_{br}。Davies-Taylor 经实验测定，认为单个气泡在床中的上升速度为

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{0.5} \tag{7-339}$$

② 气泡群的上升速度 u_b。事实上，床内的气泡是以气泡群出现的，又由于气泡之间的相互推碰，所以气泡群的上升速度要比单个气泡快得多。一般推荐用下式计算

$$u_b = (U_o - u_{mf}) + 0.711(gd_b)^{0.5} \tag{7-340}$$

（5）乳化相中的气体行为

一般认为，乳化相处于起始流化状态，即其气体流速为 U_{mf}。但随着表观流化速度的增加，颗粒的循环运动明显加剧，气体在乳化相中可能会出现逆向流动。将乳化相气体出现向下运动时的流化气速称为乳化相的起始逆流速度 U_{cr}。Frter-Potter 提出了如下的关联式

$$U_{cr}/U_{mf} = [1 - \delta_b(1+\delta_w)](1+\varepsilon_{mf}\delta_w)/\varepsilon_{mf}\delta_w \tag{7-341}$$

式中　δ_b——气泡分数≡$(U_o - U_{mf})/U_b$；

δ_w——尾涡中气体分数≡V_w/V_b。

V_b——单个气泡的体积，m^3；

Parridge 亦提出过如下关联式

$$U_{cr}/U_{mf} = 1 + \frac{(\alpha_b - 1)}{\varepsilon_{mf}} \tag{7-342}$$

式中　α_b≡$U_{br}\varepsilon_{mf}/U_{mf}$。

Kunii 和 Levenspiel 则认为，当 $U_o/U_{mf} > 6 \sim 11$ 时，乳化相中的气体将全部在乳化相中循

环，流出床层气体中着眼组分的含量即代表了全床层气泡相中着眼组分的含量。

(6) 起始流化速度 U_{mf}

当流化气体流过流化床层的阻力等于床层中颗粒重量时的表观流化气速称为起始流化（或临界流化）速度 U_{mf}。计算起始流化速度的公式很多，有经验关联式和根据 Ergun 方程推得的半经验半理论式。工程上可采用下述常用的关联式

当 $Re_{pmf} \equiv d_p \rho_g U_{mf}/\mu_g < 20$ 时

$$U_{mf} = d_p^2(\rho_p - \rho_g)g/(1650\mu_g) \tag{7-343}$$

当 $Re_{pmf} > 1000$ 时

$$U_{mf} = [d_p^2(\rho_p - \rho_g)g/(25.4\rho_g)]^{1/2} \tag{7-344}$$

计算后需再用 Re_{pmf} 进行校核，以保证所使用的公式在其使用范围内。

Babu 对多种颗粒，在压力 $p = 0.1 \sim 0.7\text{MPa}$，$\rho_g = (0.08 \sim 80) \times 10^{-3}$ 和 $\rho_p = (0.256 \sim 3.92) \times 10^3$ 的范围内进行了实验，得到高压下的 Ergun 式，

$$U_{mf} = \mu_g[(22.25^2 + 0.065/Ar)^{0.5} - 22.25]/(\rho_g d_p) \tag{7-345}$$

一般来说，U_{mf} 随着温度和压力的升高而变小，有利于流化。

(7) 起始鼓泡速度 U_{mb}

Geldart 等人提出的起始鼓泡速度 U_{mb} 如下：

$$U_{mb}/U_{mf} = 4.125 \times 10^4 \mu_g^{0.9} \rho_g^{0.1}/[(\rho_p - \rho_g)g d_p] \tag{7-346}$$

Abrahamsen 和 Geldart 考虑到 $d_p < 44\mu\text{m}$ 的颗粒对 U_{mb} 的影响，给出

$$U_{mb} = 2.07\exp(0.7X_F) d_p \rho_g^{0.06}/\mu_g^{0.347} \tag{7-347}$$

式中　X_F——$d_p < 44\mu\text{m}$ 颗粒的质量分数。

(8) 起始湍流速度 U_k

崛尾等在综合了诸多研究者的实验数据，得到了如下计算起始湍流速度 U_k 的关联式

$$Re_k \equiv d_p \rho_g U_k/\mu_g = 0.936 A_r^{0.472} \tag{7-348}$$

蔡平和金涌在装有不同的内部构件的床中利用气泡频率的变化，测得不同床中 U_k 的计算式为

$$U_k/\sqrt{g d_p} = \left[k\left(\frac{D_f}{d_p}\right)\left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g}\right)\frac{\rho_{go}}{\rho_g}\right]^{0.27}\left(\frac{\mu_{go}}{\mu_g}\right)^{0.2} \tag{7-349}$$

式中　μ_{go}——气体在标准状态下的黏度，Pa·s；

　　ρ_{go}——气体在标准状态下的密度，kg/m^3。

对脊形构件　$kD_f = 2.67 \times 10^{-4} \sim 2.77 \times 10^{-4}$

对垂直构件　$kD_f = 1.64 \times 10^{-3} \sim 2.32 \times 10^{-3}$

对塔式构件　$kD_f = 3.42 \times 10^{-3}$

对自由床　　$kD_f = 3.67 \times 10^{-3}$

对二维床　　$kD_f = 4.69 \times 10^{-3}$

此外，Yang 根据多相连续波理论导出从鼓泡流化向湍流流化的条件为

$$\varepsilon = (2.31Re^{-0.0547} - 1)/(2.31Re^{-0.0547}) \tag{7-350}$$

(9) 快速流化速度 U_{tr}

当通过床层的流化气速进一步增加时，床层的流动状况明显地出现两个特点：

① 床层中的一部分颗粒分散于气流中，形成稀薄的固体连续相，而大部分颗粒则凝聚成絮状物，构成分散相，絮状物颗粒团在床内上、下飘浮，时而解体，时而形成，床内的压降主

要消耗在悬浮和输送颗粒上。

② 床内的空隙率主要决定于固体颗粒的循环量（或补加量）G_s，如果颗粒的补加量少，则随气速的增加，空隙率会突然升高，床内颗粒将会被大量带出；只有加大 G_s，直至补充以等同于该气速下颗粒的饱和夹带量 G_{min}，床层才能保持稳定的快速流态化。因此为了实施快速流态化操作，必须满足

$$U_f \leqslant U_{tr} \tag{7-351a}$$

$$G_s \geqslant G_{min} \tag{7-351b}$$

李佑楚等对 5 种颗粒的研究后，提出了计算 U_{tr} 和 G_{min} 的关联式

$$(U_{tr}^2/gd_p)[\rho_g/(\rho_p-\rho_g)]=0.056[G_{min}/(U_F\rho_g)]^{1.594} \tag{7-352}$$

$$G_{min}=U_F^{2.25}\rho_g^{1.627}/0.164[gd_p(\rho_p-\rho_g)]^{0.627} \tag{7-353}$$

白丁荣等综合了他们的研究和文献的有关实验数据，得出

$$U_{tr}/\sqrt{gd_p}=1.463[(G_sD_T/\mu_g)(\rho_p-\rho_g)/\rho_g]^{0.288}/(D_T/d_p)^{0.69}Re_{tr}^{0.2} \tag{7-354}$$

式中　D_T——床径，m；$Re_{tr}=d_p\rho_g u_{tr}/\mu_g$。

（10）颗粒的带出速度 u_t

颗粒的带出速度 u_t 是指某一粒径的颗粒能被流体带走的最小速度。在此速度下，流体对颗粒的曳力等于颗粒的重量。这一速度也相当于颗粒在无限流体中的自由沉降速度，因此颗粒的带出速度可以用颗粒在无限流体中所受的力导得，即

当 $Re_p<1$（层流区）时

$$u_t=g(\rho_p-\rho_g)d_p^2/(18\mu_g) \tag{7-355a}$$

当 $1<Re_p<500$（过渡区）时

$$u_t=d_p\left[\frac{4g^2(\rho_p-\rho_g)^2}{225\rho_g\mu_g}\right]^{1/3} \tag{7-355b}$$

当 $Re_p>10^4$（湍流区）时

$$u_t=[3.03d_p(\rho_p-\rho_g)g/\rho_g]^{1/2} \tag{7-355c}$$

式中，$Re_p=d_p\rho_g u_t/\mu_g$。在计算时应注意用 Re_{pt} 校核所采用的公式是否在其使用范围内，否则应重新或更换公式计算。

（11）节涌和沟流

一般来说节涌流化和沟流流化属两种不正常流化状态。所谓节涌流化即当床层的直径（D_T）过小，而高径比（H_m/D_T）过大时，床内的气泡径有可能接近或等于床层直径，将气泡上部的颗粒向上推动，达到一定高度后，气泡破裂；下面的气泡又不断生成、长大和向上推动而后破裂。周而复始。从而床内形成气节，压力脉动的幅值大而有规律。

Stewart 指出，当 $H_m/D_T>1$ 时，

$$(U_o-U_{mf})/[0.35(g/D_T)^{1/2}]\geqslant 0.2 \tag{7-356}$$

可能出现节涌流化。

王尊孝等在内径为 0.098m 的床中试验，提出偶尔产生节涌但仍可操作的条件为

$$H_m/D_T\geqslant 0.82/d_p^{0.365} \tag{7-357a}$$

或

$$H_m/D_T\geqslant 0.6/[(Re_p)(\rho_p/\rho_g)]^{0.2} \tag{7-357b}$$

式中　H_m——静床高，m；$Re_p\equiv d_p\rho_g U_o/\mu_g$。

而产生连续节涌，又能正常操作的条件为

$$H_m/D_T \geqslant 1.2/d_p^{0.365} \tag{7-358a}$$

或

$$H_m/D_T \geqslant 1.53/[Re_p(\rho_p/\rho_g)]^{0.2} \tag{7-358b}$$

7.4.3.6 流化床床层的膨胀

(1) 自由床的床层膨胀

气-固流化床床层的膨胀主要由浓相的膨胀和气泡滞流量构成。若令床层的起始流化高度为 H_{mf}，浓相膨胀后的高度为 H_d，膨胀后床层的总高度为 H_f，则气泡的滞流量 V_b 应等于气泡的流率与其平均停流时间之积，即

$$V_b=(H_f-H_d)A_t=Y(U_f-U_d)\frac{H_{mf}}{U_b}A_t \tag{7-359}$$

定义床层的膨胀比 R

$$R=\frac{H_f}{H_{mf}}=\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_f} \tag{7-360}$$

式(7-360) 可改写为

$$1-\frac{1}{R}\frac{H_d}{H_{mf}}=\frac{Y(U_f-U_d)}{U_b} \tag{7-361}$$

式中 U_b——气泡上升速度，m/s；

U_d——乳化相中气体速度，m/s；

ε_{mf}——在最小流态化状态下床层的空隙率。

Y 可由图 7-195 得出，ε_{mf}可用 Wen 和 Yu 关联式，$\varepsilon_{mf}\approx(14\phi_s)^{-1/3}$来估算。其中，$\phi_s$ 为颗粒的形状系数。对大多数颗粒体系，$\varepsilon_{mf}\approx0.40\sim0.55$。

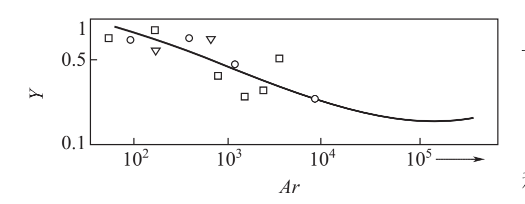


图 7-195 Y 对 Ar 数的标绘

对于 Geldart A 类粒子，U_d 和 H_d 可分别用以下关联式计算。

$$\frac{U_b}{U_{mb}}=0.77\left(\frac{U_{mb}}{U_{mf}}\right)^{0.71}H_d^{-0.244} \tag{7-362}$$

和

$$\frac{H_d}{H_{mf}}=\left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_d}\right) \tag{7-363}$$

式中 U_{mb}——起始鼓泡度，m/s，$\varepsilon_d U_{mb}$可由下式确定。

$$\left(\frac{\varepsilon_d^3}{1-\varepsilon_d}\right)\frac{\bar{d}_p^2(\rho_p-\rho_f)g}{\mu_f}=210(U_f-U_{mf})+\left(\frac{\varepsilon_p^3}{1-\varepsilon_{mf}}\right)\frac{\bar{d}_p^2(\rho_p-\rho_f)g}{\mu_f} \tag{7-364}$$

对于 Geldart B 类粒子，由于鼓泡点与临界流化十分接近，即可取 $U_d\approx U_{mf}$和 $H_d\approx H$。在确定气泡平均上升速时，采用 $h=0$ 和 $h=H_f$ 处的气泡上升速度的平均值，且由下式计算在高度为 h 处的泡径 d_{bh}和气泡上升速度 U_{bh}

$$d_{bh}=0.54(U_f-U_m)^{0.4}(h+4\sqrt{A_t/n_0})^{0.8}/g^{0.2} \tag{7-365}$$

$$U_{bh}=(0.95\sqrt{gd_{bh}/2})+(U_f-U_{mf}) \tag{7-366}$$

对于 Geldart D 类粒子，当$(U_f-U_{mf})<0.5$m/s 中等气速条件下，亦可用上述方法作近似计算。而对较高气速，气泡长大的当量泡径可由下式计算。

$$d_{bh}=2.25(U_f-U_{mf})^{1.11}h^{0.81} \tag{7-367}$$

而对于高气速下 D 类粒子，床的膨胀可按下式计算。

$$\frac{\varepsilon_{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{mf}}}=C_0U_{\mathrm{f}}+\left(\frac{1-\varepsilon_{\mathrm{mf}}}{\varepsilon_{\mathrm{m}}}\right)U_{\mathrm{mf}} \tag{7-368}$$

其中，对于 650μm 玻璃珠，$C_0=1.05$；对于 260μm 玻璃珠，$C_0=1.15$。

注意，由于气泡特性受床径影响较大，对大直径的流化床的膨胀行为尚难以确定。

(2) 挡板床的床层膨胀

床层内部构件（埋管、挡板等）有抑制气泡长大和破碎气泡的作用，其床层膨胀特性有异于自由床。图 7-196 给出了 Geldart A 类粒子几种挡板流化床的床层膨胀与气速的关系。亦可用下式来估算膨胀床的空隙率

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}=2.3\left(\frac{U_{\mathrm{f}}}{U_{\mathrm{mf}}}\right)^{0.07}\left[\frac{U_{\mathrm{mf}}^2}{D_{\mathrm{t}}g_{\mathrm{c}}}\right]^{0.04}\left(\frac{L_{\mathrm{y}}}{Ar}\right)^{0.1075} \tag{7-369}$$

其中

$$L_{\mathrm{y}}=\frac{U_{\mathrm{f}}^3\rho_{\mathrm{f}}^2}{\mu_{\mathrm{f}}g_{\mathrm{c}}(\rho_{\mathrm{s}}-\rho_{\mathrm{f}})} \tag{7-370}$$

$$Ar=\frac{d_{\mathrm{p}}^3\rho_{\mathrm{f}}(\rho_{\mathrm{s}}-\rho_{\mathrm{f}})g_{\mathrm{c}}}{\mu_{\mathrm{f}}^2} \tag{7-371}$$

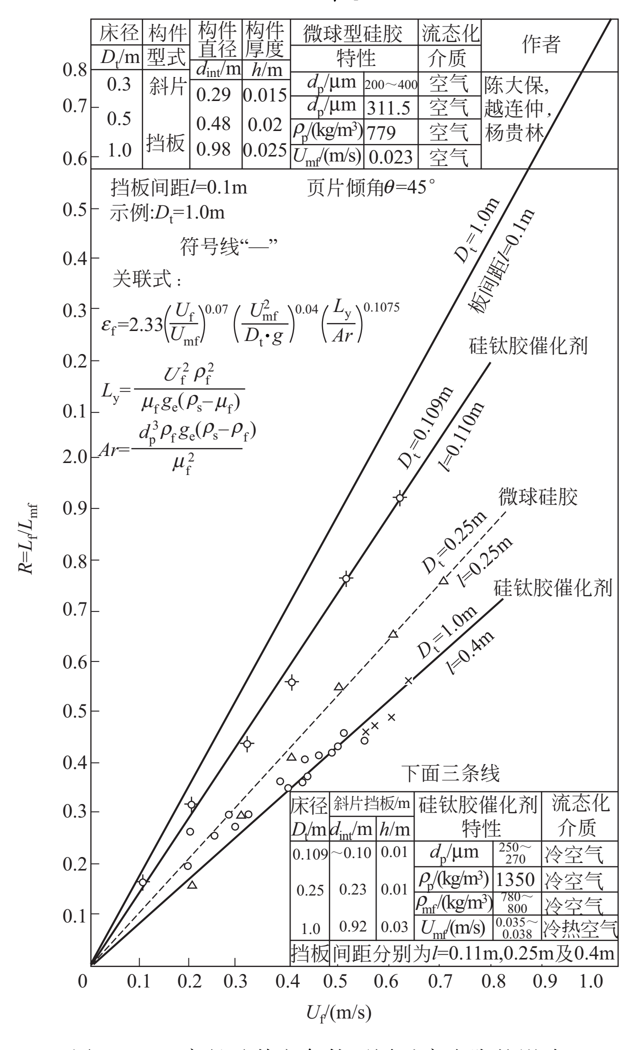


图 7-196 床径及其它条件不同对床膨胀的影响

加藤邦夫等人对在矩形流化床中设有水平埋管的 Geldart A 类粒子体系的膨胀特性提出过如下的关联式

$$\frac{H_f - H_{mf}}{H_{mf}} = 0.038U_{mf}^{0.58}\left(\frac{U_f - U_{mf}}{U_{mf}}\right)^{\alpha} \tag{7-372}$$

$$\alpha = 0.84D_e^{-0.12} \tag{7-373}$$

$$D_e = 4\left[\frac{ab - ND_pb}{2(a - ND_p) + 2(N+1)b}\right] \tag{7-374}$$

式中　a，b——分别为床的宽度和厚度，m；

D_e——床的当量直径，m；

D_p——水平埋管的管径，m；

N——埋管根数。

7.4.4　流化床中的热量和质量传递

7.4.4.1　流化床中的热量传递

流化床床层与外界的热量交换主要可通过两条途径来实现。一是通过流化床的床壁，二是在床层内埋设的换热构件（如水平管式或垂直管）。因此，在设计中应关注的也主要是床层与器壁间的传热和床层与浸没于床内传热面间的传热。而设计计算参数是给热系数 h_w，其定义为

$$q = h_wA_w\Delta T \tag{7-375}$$

式中　q——传热速率，W；

A_w——传热面积，m^2；

ΔT——平均温差，K。

即

$$\Delta T = \frac{\int_0^{L_f}(T - T_w)\mathrm{d}l}{L_f}$$

式中　L_f——床高，m；

T_w——壁温，K。

（1）床层与器壁间的传热

流化床中由于有大量热容量大的细颗粒在不停地运动，所以传热速率高且床层温度均一，但对不同的颗粒和控制条件，其传热系数会有所变化。有关流化床与器壁间的给热系数的若干关联式列于表 7-77 中。

表 7-77　流化床与外壁间的给热系数的若干关联式

作　　者	关　　联　　式	备　　注
Dow and JacobProgr	$Nu = 0.55Re_p^{0.8}\left(\frac{\rho_p c_{ps}}{\rho c_{pg}}\right)^{0.25}\left(\frac{d_t}{d_p}\right)^{0.03}\left(\frac{L_f}{d_t}\right)^{-0.65}\left(\frac{1-\varepsilon_f}{\varepsilon_f}\right)^{0.25}$	空气 玻璃珠： $d_p = 0.07 \sim 0.17$m
Levenspiel and Walton	$Nu = 0.6Pr(Re_p)^{0.3}$	空气 玻璃珠： $d_p = 0.06 \sim 0.85$m

续表

作　者	关　联　式	备　注
Wender and Cooper	$Nu\left(\frac{1}{1-\varepsilon_f}\right)\left(\frac{c_p\rho}{c_{ps}\rho_p}\right)\left\{\frac{1}{1+7.5\exp[-0.44(L_h/d_t)(c_p/c_{ps})]}\right\}=f(Re_p)$ $f(Re_p)$见图 7-197；L_h——加热面高度	空气 玻璃珠，煤粒： $d_p=0.15\sim4.34$m
见流动床特集	圆锥壁锥角为 10°～40° $Nu_m=0.417Re_m^{0.78}Pr^{0.33}\left(\frac{d_m}{d_2}\right)^{1.06}$ （d_m——与平均截面积相当的直径；d_2——顶部直径；Re_m——与平均截面积相当的 Re） 锥角为 3°～6°时，可按上式与圆筒壁算得之值取平均数	关联了 429 个试验点，平均误差 20%
秦霁光、屠之龙	$Nu=0.075(1-\varepsilon_f)\left(\frac{c_{ps}\rho_p d_p U_0}{\lambda}\right)^{0.5}$	利用文献数据综合而得

表中

Nu——努赛尔数$\equiv\frac{d_pU_0\rho}{\mu}$；
c_p——流体的比热容，J/(kg·K)；
d_t——床径，m；
L_{mf}——U_{mf}下的床高，m；
U_f—表观流化气速，m/s；
ρ——流体的密度，kg/m^3；
λ——流体的热导率，W/(m^2·K)；
Pr——普兰特数$\equiv\frac{C_p\mu}{\lambda}$；
d_p——颗粒粒径，m；
G——质量流量$=U_f\rho$，kg/s；
L_f——U_f 下的床高，m；
U_{mf}——初始流化速度，m/s；
μ——流体的黏度，Pa·s；
ε_f——床层空隙率。

(2) 床层与浸没于床内传热面间的传热

对于许多热效应较大且流化床床径又较大的流化床反应器，往往需在床层内埋设传热构件，以强化传热；而且床层与浸没于床中的换热面间的对流给热系数比床层与器壁间的对流给热系数为高。故目前工业大装置中大多埋设有各种传热构件，主要型式有垂直管、水平管等。而不同型式的浸没表面，有不同的给热系数关联式。表 7-78 列出了有关给热系数的若干关联式。

表 7-78　流化床与浸没表面间的给热系数的若干关联式

作　者	关　联　式	备　注
Wender and Cooper	$Nu=0.1844C_R(1-\varepsilon_f)Pr^{0.43}Re_p^{0.23}\left(\frac{c_{ps}}{c_p}\right)^{0.8}\left(\frac{\rho_p}{\rho}\right)^{0.66}$ C_R 之值见图 7-198	垂直单管 $Re_p=10^{-2}\sim10^2$ 与 323 实验点比较，平均误差±20%
Vreedenberg	如 $Re_p<200$，$Nu=0.66\left[Re_p\left(\frac{\rho_p}{\rho}\right)\left(\frac{1-\varepsilon_f}{\varepsilon_f}\right)\right]^{0.4}Pr^{0.33}$ 如 $Re_p>2500$， $Nu_t=420\left[Re_p\left(\frac{\rho_p}{\rho_1}\right)\left(\frac{\mu^2}{d_p^3\rho_p g}\right)\right]^{0.3}$	水平单管 空气 砂，铁粉： $d_p=0.07\sim0.61$mm
Genetti etal	$Nu=11(1-\varepsilon_f)^{0.5}\Big/\left[\frac{0.44-\frac{0.20(\theta-45)^2}{(\theta-45)^2+10}}{Re_p^{0.24}\left(\frac{d_p}{0.008}\right)^{1.23}}+1\right]^2$ 式中　d_p——in； θ——管子与水平方向的角度,(°)。	倾斜单管 在 $\theta=45°$时,Nu 最小

续表

作　　者	关　　联　　式	备　　注
Genetti etal	$Nu=11(1-\varepsilon_f)^{0.5}\Big/\left[1+\dfrac{C}{Re_p^{0.51}\left(\dfrac{d_p}{0.008}\right)^{0.35}}\right]^2$ C 值见图 7-199； d_p 的单位为 in	带有锯齿状翅片的单管在不同倾斜角度下的给热
Einstein and Gelperin	$Nu=0.019\left[\dfrac{6(1-\varepsilon_f)}{\varepsilon_f}\right]\left[\dfrac{Re_p}{6(1-\varepsilon_f)}\right]^{0.6}Pr^{0.3}$ $\left(\dfrac{c_{ps}\rho_p}{c_p\rho}\right)^{0.4}\left(\dfrac{S-d_t}{d_p}\right)^{0.27}$ 式中　d_t——盘管直径；S——盘管间距	床内盘管的给热
Borodulya etal	$Nu=0.37Re_p^{0.71}Pr^{0.31}$	加压流化床 0.6MPa＜p＜8.1MPa 20＜Re＜5000 空气 砂，玻璃球 d_p=0.126～3.1mm 本式误差≤25%

注：$Nu=\dfrac{h_w d_p}{\lambda}$，$Nu_t=\dfrac{h_w d_t}{\lambda}$，$Re_p=\dfrac{d_p U_0\rho}{\mu}$，$Pr=\dfrac{c_p\mu}{\lambda}$，$d_t$ 为管径，m。其余符号同表 7-77。

另外，在设计计算时尚需考虑流体进出流化床所引起的热量交换，即颗粒与流体间的对流传热。表 7-79 给出了有关颗粒与流体间的若干给热系数 h_p 的关联式。不过一般设计中，由于颗粒与流体间的温差很小，除特殊情况下，该项可以忽略不计。因此，常不去具体计算颗粒与

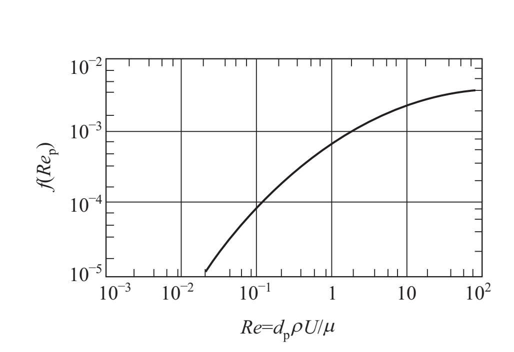


图 7-197　器壁给热系数关联图

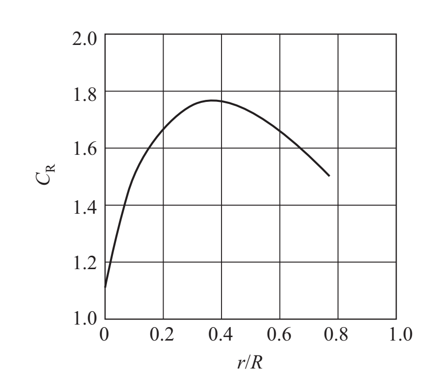


图 7-198　C_R-r/R 关系

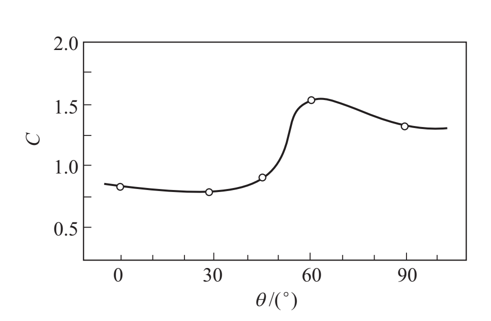


图 7-199　C 值与翅片管堆度的关系

表 7-79　流体与粒子间的给热系数的若干关联式

作　　者	关　联　式	备　注
Rowe etal.（Trans. Inst. Chem. Engrs.,(London)43,14(1965))	$Nu_p=2+0.74Re_p^{1/2}Pr^{1/3}$	单颗粒的情况
Kothari（M. S. T hesis. Illinois Institute of Technology Chicago.(1967))	$Nu_p=0.3Re_p^{1.3}$	
Gelperin etal. "Fluidizatio n Technique Fundamentals" Izd. Khimia (1967)	$Nu=1.6\times10^{-2}Pr(Re_p/\varepsilon_f)^{1.3}Pr^{1/3}$ $Nu=0.4Pr(Re_p/\varepsilon_f)^{2/3}Pr^{1/3}$	Re＜200 Re＞200

注：$Re_p=\dfrac{d_p U\rho}{\mu}$。其余同表 7-77。

流体间的传热过程，而把床内流体的温度等同于颗粒温度或床层温度，通过流体进出流化床的温差（焓变）来计算传热量。

同时，设计过程中，还需要考虑热损失。具体应视床层温度、保温措施、环境条件而定。

7.4.4.2　流化床中的质量传递

（1）颗粒与流体间的传质

不论是作为反应器的流化床或只进行传质过程的流化床，颗粒与流体间的传质系数 k_d（通常是以浓度差为基准来定义的）是一个重要的参数。其计算关联式有

当 $0.5 \leqslant Re_p \left(\frac{d_p}{L'}\right)^{0.6} \leqslant 80$

$$Sh = 0.43[Re_p(d_p/L')^{0.6}]^{0.97} SC^{0.33} \tag{7-376}$$

当 $80 \leqslant Re_p \left(\frac{d_p}{L'}\right)^{0.6} \leqslant 10^3$

$$Sh = 12.5[Re_p(d_p/L')^{0.6}]^{0.2} SC^{0.33} \tag{7-377}$$

式中　SC——施密特数$\equiv(\mu/\rho)D$；

Sh——舍尔伍德数$\equiv k_d d_p Y/D$；

D——扩散组分的分子扩散系数，m^2/h；

L'——有效床高，m，$L'=LX_S$；

X_S——起传质作用的固体颗粒的体积分数（在无惰性组分时，$X_S=1$）；

Y——不扩散（惰性）组分分数的对数平均值；

Re_p——雷诺数$\equiv d_p \rho U_f/\mu$。

还有一较精确可靠的关联式为

$$\frac{k_d}{U_f}\varepsilon_f SC^{2/3} = (0.6 \pm 0.1) Re_p^{-0.43} \tag{7-378}$$

其中，$50 < Re_p < 2000$、$0.6 < SC < 2000$、$0.43 < \varepsilon_f < 0.75$。

（2）气泡与乳相间的传质

在流化床反应器中，由于反应实际上是在乳相中的催化剂表面上进行的，故气泡相与乳化相间的气体交换作用显得尤为重要。相间传质速率与表面反应速率的快慢情况，决定了过程的控制步骤，对于设计合理的床型和选择操作参数都是至关重要的。

物质从气泡相到乳化相的传质速率一般可用下式表示

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(V_b c_b) = -u_b \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}(V_b c_b) = K_{be} S_b (c_b - c_1) \tag{7-379}$$

式中　c_b——着眼组分在气泡中的浓度，kg/m^3；

c_1——着眼组分在乳化相中的浓度，kg/m^3；

K_{be}——从气泡到乳化相的传质系数，m/h；

u_b——气泡的上升速度，m/s；

S_b——气泡的表面积，m^2；

V_b——气泡的体积，m^3。

若以单位气泡体积作为基准来定义相间交换系数 $(K_{be})_b$，则有

$$-\frac{1}{V_b}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(V_b c_b) = -u_b \frac{\mathrm{d}c_b}{\mathrm{d}l} = (K_{be})_b (c_b - c_1) \tag{7-380}$$

显然有

$$(K_{be})_b = K_{be}\left(\frac{S_b}{V_b}\right) \tag{7-381}$$

且当气泡可作为直径为 d_b 的圆球计时，则

$$(K_{be})_b = \frac{6K_{be}}{d_b} \tag{7-382}$$

而对于有些过程，考虑到气泡云的存在，即相间交换是从气泡到气泡云、又从气泡云到乳化相（或反向传递）的串联过程，则还有

$$-\frac{1}{V_b}\frac{d}{dt}(V_b c_b) = -u_b\frac{dc_b}{dl} = (K_{bc})_b(c_b - c_c)$$
$$= (K_{ce})_b(c_c - c_e) = (K_{be})_b(c_b - c_e) \tag{7-383}$$

且有

$$\frac{1}{(K_{be})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \tag{7-384}$$

在表 7-80 中列出了若干实验的或理论的传质系数关联式，其中传质系数以 K_{be} 表示，若要以气泡体积为基准，则需按式(7-382）加以换算。

表 7-80　从气泡到乳相的传质系数的表达式（用 cm-g-sec 单位制）

作　者	实验条件				公　式
	d_T /cm	d_p /cm	U /(cm/s)	U_{mf} /(cm/s)	
Davies and Richardson		65～142	3～15		$K_{be}=0.303D_g^{1/2}g^{1/4}d_b^{-1/4}$
Kunii and Levenspiel					$K_{bc}=0.75U_{mf}+0.975\left(\frac{D_g^{1/2}g^{1/4}}{d_b^{1/4}}\right)$ $K_{ce}=1.128\left(\frac{\varepsilon_{mf}^2 D_g u_b}{d_b}\right)^{1/2}$ $\frac{1}{K_{be}}=\frac{1}{K_{bc}}+\frac{1}{K_{ce}}$ $u_b=U_0-U_{mf}+0.711(gd_b)^{1/2}$
Chiba and Kobayashi	10	140～210	$\approx U_{mf}$	3.1～5	$K_{be}=1.128\left(\frac{\varepsilon_{mf}^2 D_g u_b}{L_b}\right)^{1/2}\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^{2/3}$ $\alpha\equiv\frac{u_b\varepsilon_{mf}}{U_{mf}}$
Calderbank et al	15.4	80～105		0.58	$K_{be}=\frac{3\pi d_b^2 U_{mf}}{4S_b}+1.128\left(\frac{D_g u_b}{L_b}\right)^{1/2}$

注：D_g 为气体扩散系数，m^2/s；L_b 为气泡轴向高度，m；u_b 为气泡上升速度，m/s；d_b 为气泡云直径，m；S_b 为气泡表面积，m^2。

7.4.5　流化床反应器的数学模型

本节着重介绍无内部构件的鼓泡自由流化床反应器的数学模型。

对床内所发生的物理传递现象的认识深度和简化程度的不同，人们提出过种种不同的数学模型。各种模型都是基于对器内存在的相和它们的作用，作出各种不同的假定而构造的。据此可以把现有的一些模型分成均相、两相和三相模型等三类。Horio 和 Wen 曾对常见的一些模

型分成三个水平等级。① 第一级模型。各模型中的诸参数均作恒值处理，它们不随床高而变化，亦不与气泡行为有关。② 第二级模型。诸模型参数亦作恒值处理，亦不随床高而变化，但与气泡大小（泡径）有关。一般多用一个称谓的“当量泡径”（亦作恒值处理）来表征和关联诸模型参数。③ 第三级模型。模型中诸参数与泡径有关，泡径又沿床高而变化。如 Wen 等人提出的多室串联模型和气泡聚并模型。Werther，Peters 和陈甘棠等人提出的模型亦属此类模型。

现有的一些模型多是针对 B 类颗粒体系提出的，而工业上应用的较多的是 A 类颗粒体系。一般认为对后者亦是合用的，必要时可作一些修正。此外，这些模型多是等温体系模型。对于非等温体系，还需增加能量传递模型。再者，它们又多是针对深层流化床反应器而提出的。近年来，对于浅层多层（级）流化床反应器、搅拌、喷动和振动流化床反应器的数学模型化和模型的研究有长足进展。

7.4.5.1　鼓泡区的相际质量传递

一般认为，相际传质阻力是由如下两部分组成的（参见图 7-200）：① 气泡边界上的阻力。气泡外表面上的传质又由两部分组成：对流和扩散流。② 气泡云边界上的阻力。气泡云边界上的传质可以是由于气体的分子扩散、气体为气泡云中运动着的固体颗粒所吸附或捕集、尾涡的脱落而导致气泡的变形、聚并和分裂等原因而造成的。颇为复杂。

现有的许多模型多假定只有其中某一项阻力起主导作用。例如忽略气泡云边界上的阻力和其产生的效应，这就意味着气泡云中的气体与乳化相中的气体之间无所区别，可归并在一起考虑，即可把床层简单地划分成气泡相和乳化相（包括气泡云）两相［图 7-201(a)］。另一方面，如果忽略掉气泡边界上的阻力和其产生的效应，就可以把气泡云归并到气泡相而作为一个相（气泡相）处理。床层的其余部分作为另一相，即乳化相［图 7-201(b)］。此外，各人还作了一些其它的假定，导出了各种不同的两相模型。如果该两项阻力都加考虑，就导出了三相模型［图 7-201(c)］。

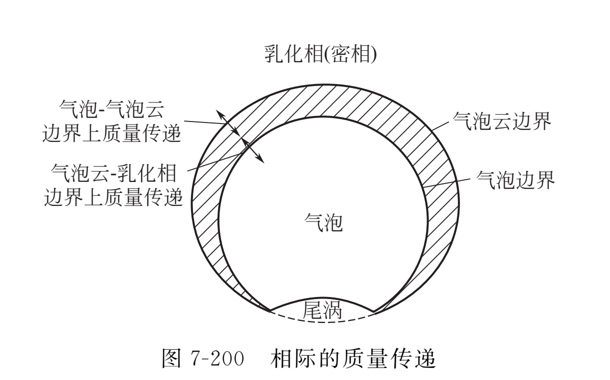


图 7-200　相际的质量传递

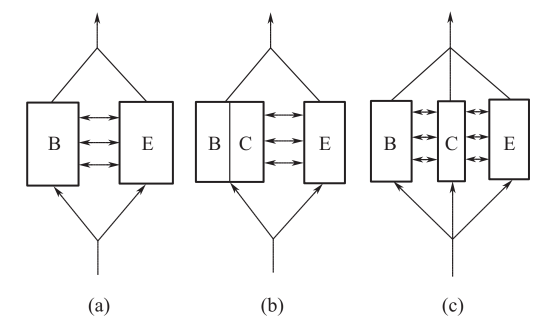


图 7-201　两相和三相模型

B—气泡相；C—气泡云相；E—乳化相

关于相际质量传递的研究已相当深入，但大部分是针对孤立的单气泡作出的。实际上，器内的气泡是以成串形式通过床层的，气泡之间存在着相互作用，并不断地发生聚并和分裂现象，从而增加了相际的传质速率。对于相际传质系数，有过大量研究，参见 7.4.4 节。现推荐如下的一个关联式。

$$F_{\mathrm{be}}=\frac{u_{\mathrm{mf}}}{3}+\left(\frac{4D\varepsilon_{\mathrm{mf}}u_{\mathrm{b}}}{\pi d_{\mathrm{eq}}}\right)^{1/2} \tag{7-385}$$

式中

$$u_b = 0.71(gd_{eq})^{1/2}$$

$$d_{eq} = d_{eq,m} - (d_{eq,m} - d_{eq,0})e^{-0.32/D_e}$$

$$d_{eq,0} = 0.347\{A(u - u_{mf})\}^{0.4}$$

$$d_{eq,m} = 0.334\{\pi D_c(u - u_{mf})\}^{0.4}$$

A——床的截面积，m^2；

D——气体的分子扩散系数，m^2/s；

d_{eq}——气泡的当量直径，m；

u_b——气泡上升速度，m/s；

$d_{eq,0}$——起始气泡的当量泡径，m。

7.4.5.2　流化床反应器模型

（1）均相模型

早期的模型多把床内的流化气体和颗粒认作是紧密接触和融合一体的，或视为拟均相的。按对相的流型所作的假定的不同，模型又可分成平推流模型（P-模型）和全混流模型（M-模型）两类［图 7-202（a），（b）］。下面以一级反应过程为例，给出个各自的模型方程。

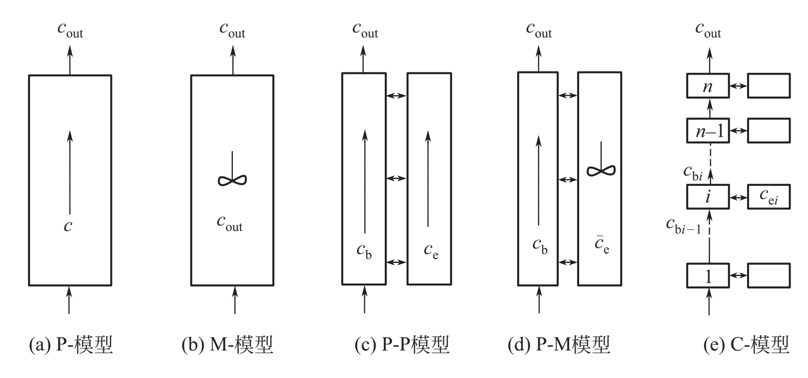


图 7-202　简单的均相和两相模型

① P-模型。对任意的微分床层（段）作物料衡算，可得出定常态模型方程如下。

$$\frac{dc_A}{d\xi} = -N_R c_A \tag{7-386}$$

边界条件：

$$\xi = 0, \quad c_A = c_{A,in} \tag{7-387}$$

② M-模型。对于一级反应过程,可得出物料衡算方程如下。

$$\frac{\varepsilon L_f}{u} \times \frac{dc_{A,out}}{dt} = (c_{A,in} - c_{A,out}) \tag{7-388}$$

在定常态下，式(7-388）退化为

$$(c_{A,in} - c_{A,out}) = N_R c_{A,out} \tag{7-389}$$

上述两类模型实际上都已假定了可采用气体的停留时间来确定反应器的操作特性。事实上，反应器中存在着气、固两个相，它们的特性显著不同，所以反应器的操作特性理应与气、固相之间的“有效接触时间分布”有更为密切的依从关系。因此严格地说，这些模型与实际情况偏离得太大。但是它们的计算甚为简单，可以用来估算反应过程的极限情况。当气泡相与乳化相之间的相际传质速率很高时，由拟均相模型得出的模拟值与下面给出的其它的各种模型得出的模拟值颇为接近（参见图 7-203）。此外，该类模型对于液-固相流态化的某些流域下亦是合用的。

(2) 鼓泡流化床反应器两相模型

各类两相模型多是基于流态化两相理论导出的。流态化两相理论认为超过最小流态化所需部分的流化气体[(U_f-U_{mf})A]是以气泡形式通过床层的；乳化相处于最小流态化状态；气泡相与乳化相之间进行相际质量传递。各人再按气泡相的结构和特性（特别是气泡、气泡云和乳化相之间的相互作用的大小）来划分相，并对各相的流动、混合和传递现象作出种种假定，构造出各自相应的模型。现有的各种两相模型和三相模型的适用性都有一定的限制。图 7-202 给出了不同类型模型所假定的相及其流型的示意图。表 7-81和表 7-82 分别列出了常见的一些两相和三相模型和所作的种种假定。

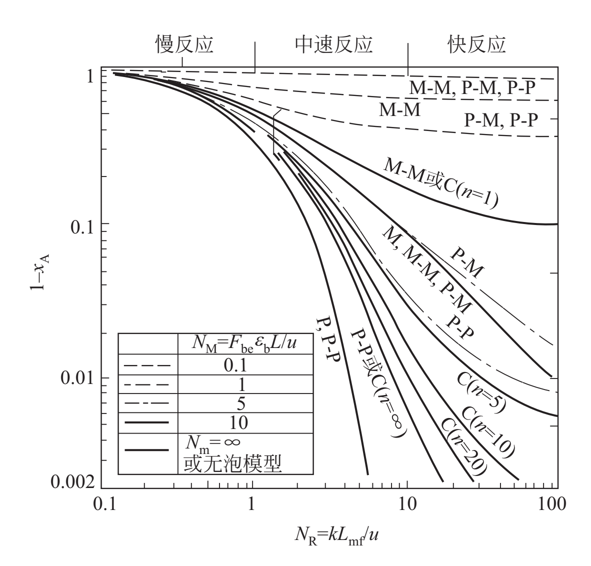


图 7-203 简单模型的模拟结果

表 7-81 常见的两相和三相模型①

作者	假定						
	A	B	C	D	E	F	G
两相模型							
Chen 和 Johnstone	2	2	1	1，5	3	—	1
Lewis 等人	1	1	1	2	1	—	1
May	4	1	1	2	1	—	1
Orcutt 等人	1	1	1	1，5	4	—	2，5
Partridge 和 Rowe	1	3	1	1	5	2，4	4
Mireur 和 Bischoff	1	1	1	2	1，3	—	1
Kato 和 Wen	2	3	1	4	1	1，3	3，4
Bywater	4	1	1	7	5	5	2，4
Darton	1	1	1	5	4，5	5	3，4
Werther	1	1	1	1	3	—	3，4
Grace	2	2	1	3	4，5	—	2，4
Chang 和 Fan	1，2	1	2	2	4，5	—	2，4
三相模型							
Kunii 和 Levenspiel	1，2	2，1	1	3	4，5	1，4	2，4
Fryer 和 Potter	1	3	1	6	4，5	4，5	2，4
Fan 等人	2	1	2	2	4，5	2，3	3，4
Werther	2	1	1	2	4，5	2，3	2，4
Peters 等人	2	1	1	2	4，5	4，5	3，4

① 表中的假定见表 7-82。

表 7-82 两相/三相模型中的各种假定

A. 相的划分 1. 按流态化两相理论划分 2. 出口气流就是气泡所携带的气体 3. 按其参数来确定（参见 7.4.4 节）	E. 相际的质量传递 1. 从气体的混合或质量传递的研究中得出 2. 从模型参数拟合中得出 3. 从中间试验装置数据的关联得出 4. 从单气泡传递的基本理论或实验结果的关联得出 5. 从气泡串传递的基本理论或实验结果的关联得出
B. 气泡相（贫相）的特征 1. 气泡中不含固体颗粒 2. 气泡中只含少量的和彼此离散的固体颗粒 3. 气泡和气泡云合并成贫相	F. 气泡云的尺度 1. 按两相理论计算 2. 按 Mori 关联式计算 3. 不包含气泡尾涡 4. 尾涡合并于气泡中 5. 有气泡尾涡存在，但其效应可忽略不计
C. 贫相（气泡相）的流动 1. 平推流 2. 平推-离散流	G. 气泡的尺度 不特定指定 全床按 1 当量泡径（恒值）计算 泡径随床高变化 用实验测定、关联式或参数估值等方法来确定 作为模型的拟合参数来处理
D. 密相（乳化相）的流动 1. 平推流 2. 平推-离散流 3. 静态稳定流 4. 串级全混流 5. 全混流 6. 乳相中存在着下流气流 7. 存在由气泡诱导的湍流流动	

① P-P 模型（气泡相为平推流，乳化相为平推流）。模型方程如下所给。

气泡相
$$\frac{dc_{A,b}}{d\xi}=N_M(c_{A,e}-c_{A,b})-N_R\gamma_s c_{A,b} \tag{7-390}$$

式中 $c_{A,b}$——气泡相中反应组分 A 的浓度，mol/m^3；

$c_{A,e}$——乳化相中反应组分 A 的浓度，mol/m^3；

N_M——传质单元数$\equiv F_{be}\delta_b L_f/u$； (7-391)

F_{be}——相际气体交换系数（以气泡外表面积为基准），1/s；

δ_b——气泡相体积/床层总体积$\equiv(L_f-L_{mf})/L_f$； (7-392)

γ_s——气泡相（包括气泡云）中固体颗粒的体积分数。

② M-M 模型（气泡相为全混流，乳化相为全混流）。模型方程如下所给。

气泡相
$$\frac{\delta_b L_f}{u}\frac{dc_{A,b}}{dt}=(c_{A,in}-c_{A,out})-N_M(c_{A,b}-c_{A,e})-N_R\gamma_s c_{A,b} \tag{7-393}$$

乳化相
$$\frac{(1-\delta_b)L_f}{u}\frac{dc_{A,e}}{dt}=N_M(c_{A,b}-c_{A,e})-N_R(1-\gamma_s)c_{A,e} \tag{7-394}$$

③ P-M 模型（气泡相为平推流，乳化相为全混流）。模型方程如下所给。

气泡相
$$\frac{dc_{A,b}}{d\xi}=N_M(c_{A,e}-c_{A,b})-N_R\gamma_s c_{A,b} \tag{7-395}$$

乳化相

同方程式(7-393)。

④ C-模型（多室串联模型）。该模型把床层分割成串联的几个室（图 7-202），各室的高度正好为该室气泡的尺度。对于任意的第 i 室，可按上述的 M-M 模型写出其模型方程。模型参数 n（室数）可按下式计算。

$$n=L_f/\bar{d}_b \tag{7-396}$$

式中　$\bar{d}_b$——基于床层中部估算的泡径，m。

对于一级反应过程，上述这些简单模型方程的定常态解析解示于表 7-83 和图 7-203。对于复杂的反应过程，需用数值方法求解。

表 7-83　简单模型得出的反应转化率

模　　型	$(1-x_A)^*$
均相模型	
P-模型	$\exp(-N_R)$
M-模型	$1/(1+N_R)$
P-P 模型	$\exp\left(-N_R\left\{\frac{N_M}{N_R}\left[\frac{1-\gamma_s}{N_M/N_R+(1-\gamma_s)}\right]+\gamma_s\right\}\right)$
M-M 模型	$\left[1+\gamma_s N_R\frac{(1-\gamma_s N_M)}{N_M/N_R=(1-\gamma_s)}\right]^{-1}$
P-M 模型	$\frac{1+\exp(-N_M)(N_R-1)}{1+N_R-\exp(-N_M)},\gamma_s=0$
C-模型	$\frac{N_M/N_R+(1-\gamma_s)}{(1-\gamma_s)[1+(N_R/n)\gamma_s+N_M/N_R]+(N_M/N_R)[1+(N_M/n)\gamma_s]}$

一般认为，P-P 模型和 P-M 模型较为合用。它们的适用范围如下。a. 慢反应过程（$k_1\leqslant 0.5\text{s}^{-1}$，$N_R<1$）。模拟结果表明：反应转化率对 N_R 和所选用的模型都不太敏感。这是因为过程是受反应所控制，而不是传质控制。所以上述这些模型都可供应用。其中 P-模型最为合用。M-模型可用来估算反应转化率的下限。所以对于慢反应过程，应注意如何获取精确的化学反应动力学方程，而不必追求流体力学的行为如何。b. 中速反应（$0.5<k_1<5.0\text{s}^{-1}$，$1<N_R<10$）。此时，过程的反应转化率同时受化学反应和传质控制，应选用两相或三相模型。选用的准则如下

P-P 模型　　　$U_f/U_{mf}<6\sim11$

P-M 模型　　　$U_f/U_{mf}>6\sim11$

c. 快速反过程（$k_1>5\text{s}^{-1}$，$N_R>10$）。对于该类反应过程，在分布板区反应剧烈，反应转化率已相当高。事实上，此时床层只主要起着传热作用。所以只要流化气速足够高，鼓泡区的结构和传质特性对过程反应转化率又不太敏感了。但是在稀相区，由于易发生二次反应，对反应过程有重要作用。所以对于快速反应过程，必须考虑分布板区和稀相区的效应。

注意，表 7-83 所列出的结果是针对 B 类颗粒体系的，Swaaij 的等人利用 P-P 模型进行过模拟，得出如下结果。

$$1-x_A=\exp\left(-\frac{N_M N_R}{N_M+N_R}\right) \tag{7-397}$$

在计算 N_M 时，需用 L_M（传质单元数高度）替代 L_f，它可以用下式来计算。

$$L_M=K^*\left(1.8-\frac{0.6}{D^{0.35}}\right)\left(3.5-\frac{2.5}{L_f^{0.25}}\right) \tag{7-398}$$

式中，K^* 为细颗粒（$<4.4\times10^{-2}$mm）含率的修正系数。当细颗粒含率为本 10%时，K^* 取值为 1.2；为 15%时，取值 1.0。

⑤ Orcutt 两相模型。该模型的基本假定是：a. 气泡相作平推流运动；b. 气泡内不含固体

颗粒；c. 乳化相作全混流运动；d. 乳化相中气体的传质阻力忽略不计。模型方程如下。

气泡相

$$\beta u\,\mathrm{d}c_{A,b}=F_{be}(c_{A,e}-c_{A,b})a_b\delta_b\,\mathrm{d}z \tag{7-399}$$

乳化相

$$(1-\beta)u(c_{A,in}-c_{A,out})+\int_0^L F_{be}(c_{A,b}-c_{A,e})\mathrm{d}z=(1-\delta_b)(1-\varepsilon_{mf})k_n c_{A,e}^n \tag{7-400}$$

边界条件 $$z=0,\quad c_{A,b}=c_{A,in} \tag{7-401}$$

式中 a_b——气泡的比表面积，m^2；

F_{be}——相际的气体交换系数$=0.75u_{mf}+\dfrac{0.95g^{0.25}D^{0.25}}{d_{eq}^{0.45}}$，1/s； (7-402)

β——通过气泡相的气体流率的分率$=(u-u_{mf})/u$。

基于乳化相为全混流的假定，$c_{A,e}$应为常数。求解上述方程，得出

$$c_{A,b}=c_{A,e}(c_{A,in}-c_{A,e})\exp\left\{-\frac{F_{be}a_b\delta_b}{\beta u}z\right\} \tag{7-403}$$

和 $$c_{A,out}=\beta(c_{A,b})_{lx=L}+(1-\beta)c_{A,e} \tag{7-404}$$

表 7-84 列出了对 $n=0$、0.5、1 和 2 级不可逆反应和一级串联反应过程的模拟计算结果，以无量纲出口浓度（$c_{A,out}/c_{A,in}$）与无因群 β、X 和 k'_n的关系表示。

式中 k'_n——无量纲反应速率常数$=k_n L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})c_{A,in}^{n-1}/u$； (7-405)

X——无量纲相际气体交换系数$=\dfrac{F_{be}a_b\delta_b L}{\beta u}$。 (7-406)

表 7-84 按 Orcut 模型计算的出口无量纲浓度

反　　应	$c_{A,out}/c_{A,in}$
零级不可逆反应($r_A=k_0$)	$1-k_0$
1/2 级不可逆反应($r_A=k_{1/2}c^{0.5}$)	$1+\dfrac{(k_{0.5})^2}{2(1-\beta e)^{-X^2}}\left[1-\sqrt{\dfrac{1+4(1-\beta X)^2}{(k_{0.5})^2}}\right]$
一级不可逆反应，A→B($r_A=k_1c_A$)	$\dfrac{(1-\beta e^{-X})^2+\beta k e_1^{-X}}{1-\beta e^{-X}+k_1}$
二级不可逆反应($r_A=k_2c_A^2$)	$\beta e^X\dfrac{(1-\beta e^{-X})^2}{2k_2\left[\left(1+\dfrac{4k_2}{1-\beta e^{-X}}\right)-1\right]}$
串联一级不可逆反应 A $\xrightarrow{k_A}$ B $\xrightarrow{k_B}$ C(进口流中 B 不存在)	$\dfrac{c_{b,out}}{c_{A,out}}=\dfrac{k_A}{1+k_B-\beta e^{-X}}\dfrac{(1-\beta e^{-X})^2}{1-\beta e^{-X}+k_A}$

图 7-204 给出了一级不可逆反应过程的无量纲出口浓度和 k'_1之间的关系（$\beta=0.75$）。图中还给出按简单的 P-模型和 M-模型［式(7-385) 和式(7-388)］得出的极限曲线。从图 7-204 中可见，当 $X\to\infty$（或 $\beta\to0$）时，曲线趋近由 M-模型得出的曲线。对于其它的 β 值亦可以得出类似的函数关系。当反应级数较高时，X 和 β 更为敏感。Grace 亦给出过类似的模型方程。

（3）鼓泡流化床反应器三相模型

各种三相模型都考虑了三个相（气泡相、气泡云和浮化相）的行为和它们的作用，理应更加符合实际情况。但是模型复杂，含有多个模型参数，有的难以从实验中测定，往往不得不作

为模型的可调参数而通过模拟方法来拟合。表 7-82 列出了几个常见的三相模型。其中 Fan 提出的轴向平推-离散模型和 Peters 提出的多室串联模型引用得较多。

（4）湍流流化床反应器模型

湍流流态化具有良好的传质和传热性能，优于鼓泡态化。许多工业流化床反应器就在该流域中操作。对于 A 类颗粒体系，当流化气速度约达到0.3m/s时，流态就可能进入湍流流态化状态，而对于床径较小的反应器，可能需要较高的流化气速才能进入湍流区。

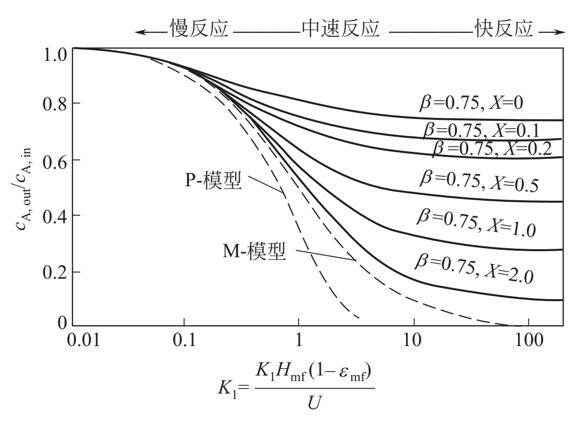


图 7-204　Crcutt 模型的模拟结果

（一级反应，$\beta=0.75$）

Swaaij 和 Wen 等人根据湍流流化床中颗粒和气体常常反复地以扁舌状作向上运动和作向下喷射运动的实验现象，提出可以采用轴向平推-离散模型。关键是轴向离散系数如何来测定和获取。公开的工业数据还不多见。Deemter 曾做过不少实验研究（大床和小床），提出过经验关系式，可资参考。

（5）快速流化床反应器模型

快速流态化具有许多优异的性能：气体通量很大，气、固相接触良好，径相混合均匀，床温均匀，能很好地流化粒度较细又易团聚的细颗粒。近年来，在工业上得到迅速发展，特别在烃类的催化裂化　粉煤的燃烧等工业生产过程中，各种提升管（循环）流化床反应器不断出现。

迄今尚没有一个公认的模型可用来模拟快速（循环）流化床反应器。Yoshida 和 Wen 提出可采用均相 P-P 模型。基于在快速流化床反应器中常常发生离析现象，床中心区为高速向上运动的稀相区，而在其外围为作向下运动的环隙密相区和颗粒在床内常常以絮状物形式出现等实验事实，不少人推荐采用两相模型，并认为 Deemter 模型可能更为合用。因为该模型可以较好地描述由作向上运动的稀相区和作向下运动的密相区所构成的反应体系。

（6）分布板区模型

该区的行为对反应过程有显著影响，必须加以考虑。

分布板区模型。Behie 和 Kehoe 提出过一个考虑分布板区效应的 P-M 模型。他们假定了气体射流作平推流运动，然而以串联形式进入鼓泡区的气泡相（亦作平推流流动）；乳化相作全混流，它与气泡相和射流两者之间都存在着质量传递（气体的交换）。故又称为 $P_j\overline{M}/P_b\overline{M}$ 模型［图 7-205(a)］。其物料衡算方程可类似地按上述 P-M 模型写出，但对于质量传递单元数需作如下的修正。

$$\overline{N}_M=\overline{N}_{Mb}+\overline{N}_{Mj} \tag{7-407}$$

式中　$\overline{N}_{Mb}$——气泡相的相际传质单元数$\equiv F_{be}\delta_b(L_f-L_j)/u$　　(7-408)

$\overline{N}_{Mj}$——射流区的相际传质单元数$=F_{je}L_j/u$　　(7-409)

L_j 可用式(7-427) 计算。Behie 利用式(7-407) 关联了实验数据，得出 N_{Mj}约为 3～4，比 N_{Mb} 大得多。在浅层床、高气速或大泡径的情况下，更是如此。特别在快速反应过程中，分布板区的反应转化率取决于相际传质速率。一般认为，该模型适用于快速过程，对慢反应过程不太

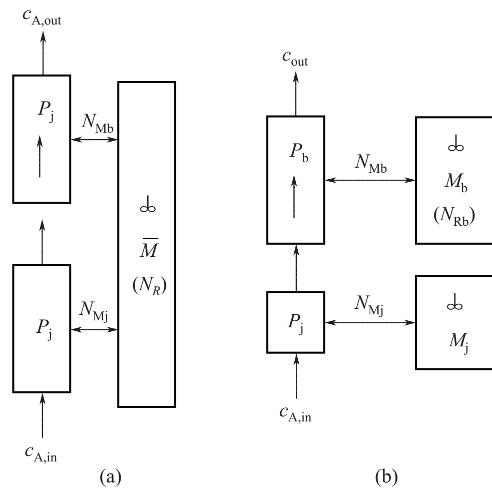


图 7-205　考虑分布板数效应的 P-W 模型

适用。

Grace 和 Lesa 亦提出过类似的 $P_j\overline{M}_j/P_b\overline{M}_b$ 模型［图 7-205（b）］。模型假定了射流作平推流流动，但在射流区中为外还存在一个作全混流的乳化相区（处于最小流态化状况），两相之间存在着相际气体交换。事实上，该模型是分布板区的 P-M 模型和鼓泡区的 P-M 模型的组合。其中，N_{Mb}和 N_{Mj}仍按式(7-408) 和式(7-409) 计算，而

$$N_{Rj}=kL_j/u \tag{7-410}$$

和

$$N_{Rb}=k(L_{mf}-L_j) \tag{7-411}$$

计算表明，分布板区的效应相当显著，在快速反应过程，上述两模型的模拟结果相当接近。但对慢反应过程，两者有很大差别，推荐采用 $P_j\overline{M}_j/P_b\overline{M}_b$ 模型。

（7）自由空间（稀相区）模型

密相床面上方的自由空间是一个依靠颗粒的沉降进行气、固分离的区域。对于许多中速和快速反应过程（如燃烧和氧化反应等)，亦是一个重要的反应区。影响该区进行的反应过程的因素相当复杂：①在该区的浓度分布（或空隙率分布)，在粒子加工过程中，还有粒内的浓度分布；②气体的流动和流型；③气体在空间中的停留时间分布（RTD)；④化学反应速率（均相或非均相)；⑤气-固两相之间的相际传质速率；⑥温度分布等。

对于等温和有部分返混的体系，Hovmand 等人提出一个轴向离散模型

$$E_z\frac{d^2c_A}{dh^2}-V\frac{dc_A}{dh}-(1-\varepsilon)\rho_p r_A=0 \tag{7-412}$$

式中　h——从自由空间底部算起的高度位置，m；

ε——空隙率；

r_A——组分 A 的反应速率，kmol/(m³·s)。

ε 和 h 之间有如下关系

$$1-\varepsilon=(1-\varepsilon_\infty)\left(\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon_\infty}\right)^{(1-h)/H} \tag{7-413}$$

式中　ε——床面区的空隙率；

ε_∞——沉降分离度处的空隙率。

边界条件

$$h=0, c_A=c_{A,f} \tag{7-414}$$

$$h=H, \frac{dc_A}{dh}=0 \tag{7-415}$$

式中　$c_{A,f}$——床层出口气流中组分 A 的浓度，kmol/m³。

（8）气-固相反应过程

该类过程涉及气、固两相皆参与反应，所以格外复杂。Wen 曾用 P-P 模型做过模拟。Yoshida 和 Wen 认为用气泡聚并模型更为精确，但计算都很复杂。Kunii 和 Levenspiel 的专著中有较为详细的介绍。

7.4.6 过程的开发和放大

由于流化反应体系过于复杂，过程开发目前还必须依靠多级的放大方法。其中突出的问题是：a. 应分几级（水平）来进行试验，每一级要进行哪些试验工作；b. 选用何种模型来进行模拟工作和评估。

图 7-206～图 7-208 给出了对各类反应过程的工程放大的一般策略简图。一般需进行如下几阶段试验。

① 实验室规模试验。一般选用固定床反应器进行反应动力学和失活动力学测试工作，以期获得反应动力学和失活力学数据。必要时还要在小型流化床反应器（D_c≈2～5cm）中进行催化剂的考评和反应条件的试验工作。

② 小型冷模试验（D_c≈15cm）。主要测定流态化特性和相应的参数，如 U_{mf} 和 ε 等。

③ 大型冷模试验（20cm<D_c<0.5～1.0cm）。主要测定气体的 RTD、相际气体交换系数、气泡行为以及内部构件对流化特性的影响和效应。

④ 中间规模生产性试验（D_c≈10～25cm）。对于复杂反应以及化学反应和相际传质皆为重要的反应过程和/或加压流态化反应过程，这一级试验是不可缺少的。

⑤ 半工业化规模试验[20cm<D_c<0.5m(工业型床的床径)]。主要对过程进行综合评估，提出优化设计、操作和控制方案。

实验室规模的试验是必不可少的。其它几级试验视反应的复杂情况和及结合以往的工程经验而定。在进行第 3～5 级试验时，需要考虑以下几点。

① 在各级试验中，床的高径比（L/D）需加调整。这由于气泡行为与床高 L 有更密切的依从关系。

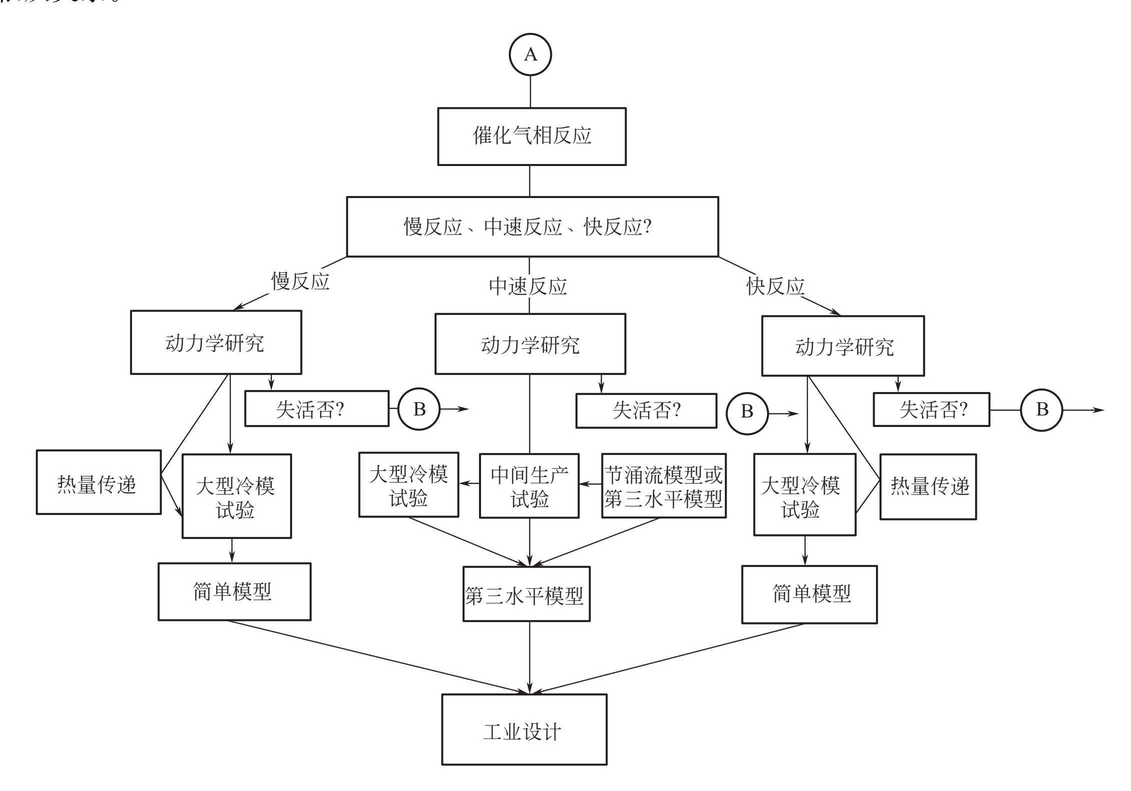


图 7-206　催化气相反应过程的放大策略

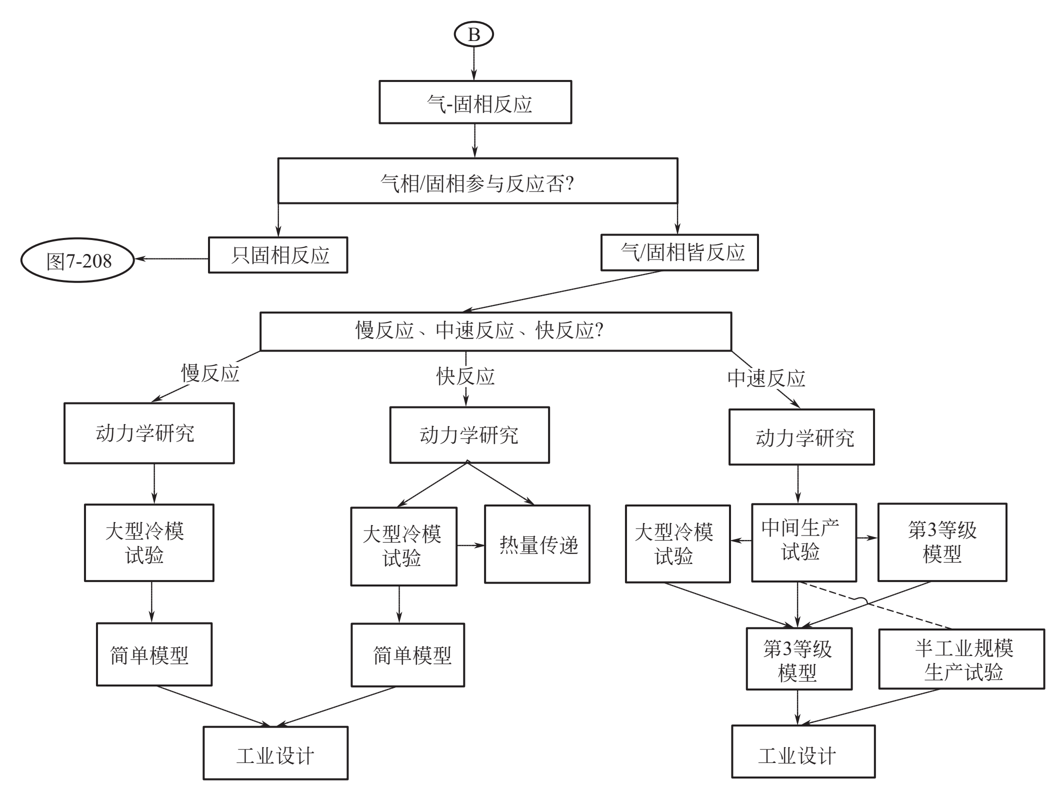


图 7-207　气-固反应过程的放大策略（气-固两相皆参与反应）

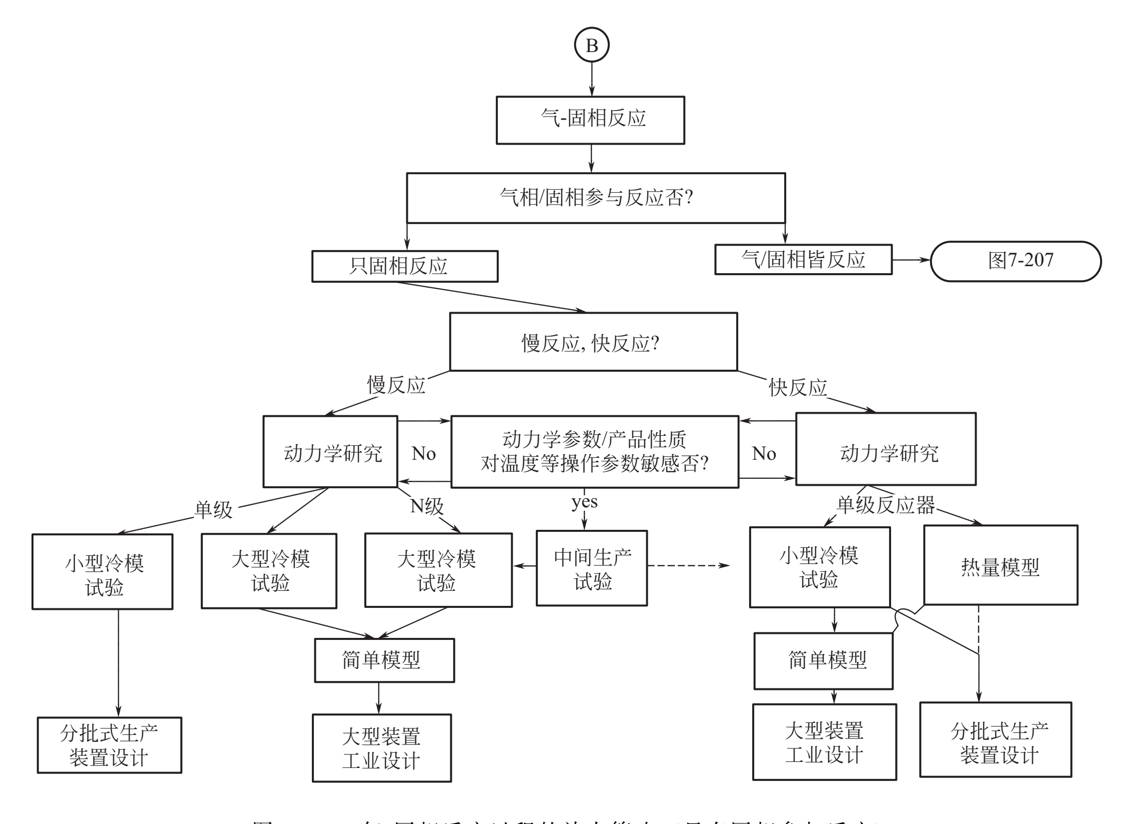


图 7-208　气-固相反应过程的放大策略（只有固相参与反应）

② 分布板应按以后工业床的要求来设计，而不能以简单的比例放大或缩小来处理。

③ 对诸如流动和混合、温度分布和压力等有特殊要求时，应调整或增加试验的内容，和选用精度较高的模型。

7.4.7　工程设计原则

由于流化体系的复杂，过程变化繁多，迄今似尚没有一个很好的通用的设计方法，更多的还是依靠工程经验。Kunii 和 Levenspiel 的专著有详细的介绍。下面介绍几个重要的构件的设计和计算。

7.4.7.1　催化剂用量

根据过程的特性和工程的要求选择合适的模型，模拟计算过程的反应转化率和选择性，以及床内的浓度分布。借此结合生产负荷以确定催化剂的用量，用U_f、ε 等数据确定床的主要结构尺寸（床高 L 和床径 D_T 等）。Kunii 和 Levensiepl 的专著有较详细的介绍。在缺少数据时不妨参用下述经验方法估算。

（1）催化剂用量的计算

为达到给定生产能力 G(kg/h)和给定转化率 X_A 时，流化床中催化剂的用量一般可用下述两种方法求得。

① 生产强度（经验）法。当有中试生产数据或工业生产装置的数据时，流化床中催化剂用量 W_{cat}可用催化剂的生产强度 Y［kg 产品/(kg・h)］来计算，即

$$W_{cat}=G/Y \tag{7-416}$$

这是最简单有效的方法。

② 接触效率 E_f 法。当已知化学反应动力学时，可借用类似于固定床反应器催化剂用量的计算方法。但由于气固催化流化床中存在着气泡，固体催化剂不可能与气体全部均匀接触，充分反应，因此在流化床催化剂用量计算时，引入接触效率 E_f 给以修正。其计算式如下。

$$\frac{W_{cat}}{F_{AO}}=\frac{1}{E_f}\int_{x_{A1}}^{x_{A2}}\frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7-417}$$

式中　r_A——化学反应速率，kmol/(m³・s)；

x_A——转化率。

气、固接触效率系数 E_f 的值与气速、催化剂特性和气体特性等有关。Kunii 和 Lewis 等用两相模型对用空气流化焦炭生成 CO 反应和乙烯加氢的一级反应过程，推得 E_f 的计算式如下。

$$E_f=r+\frac{1-r}{1+(1-r)\frac{A_p}{A_b}\cdot\frac{k_r}{K_b}} \tag{7-418a}$$

式中　A_b——相界面的面积，m²；

A_p——颗粒界的面积，m²；

k_r——以颗粒表面积为基准的反应速率常数，1/s；

K_b——相间质量交换系数，1/s；

r——气泡中颗粒对总颗粒之比。

∵ $r\ll 1$，∴ $A_b\gg A_p$。式(7-418a) 可改写成

$$E_f=r+\frac{1-r}{1+k_r/K_b}=\frac{K_b+rk_r}{k_b+k_r} \tag{7-418b}$$

对于非一级反应，E_f 的计算式亦可利用两相模型推得，但表达式较为复杂。

（2）催化剂的失活和补加

由于催化剂在使用过程中，随使用时间的增加，其活性随之降低。为维持流化床中催化剂有一定的活性，保持出口有恒定的转化率（或选择性或收率），一般可以采用向流化床中补加新鲜催化剂和升高反应温度的方法。

7.4.7.2　流化床床层壳体的确定

流化床反应器的壳体的主要尺寸有床径 D_T、流化床层高度 H_f 和自由空间高度。有的流化床其上部还设有一扩大段。

（1）床径 D_T 的确定

床径的确定首先要根据化学反应和催化剂的特性选取满足该反应过程特点的流化状态，从而确定床层的表观流化气速 U_f，再由 U_f 计算床层直径 D_T

$$D_T=[4V_T/(\pi U_f)]^{1/2} \tag{7-419}$$

式中　V_T——工作状况下床层的总体积，m^3。

在实际生产中为了表征所选定的表观流化速度与临界流化速度 U_{mf}差别的大小，常采用流化数 ω 来表征。

$$\omega \equiv U_o/U_{mv} \tag{7-420}$$

各个反应体系的流化数 ω 的大小相差可很大，如醋酸乙烯合成流化床反应器的流化数 $\omega=2-3$，而丙烯腈流化床反应器的流化数 $\omega>100$，其大小由过程的特性决定。

（2）流化床层高度

参见 7.4.3 节。

（3）自由（稀相）空间区

类同床层的计算和设计，重要的是在该区颗粒的浓度分布。参见 7.4.3 节。在缺少数据的情况下，亦参用下面分离高度（H_{TDH}）法来计算。

① 分离高度 H_{TDH}。从流化床床层表面到流化床出口这一床层高度区域称为自由空间。气泡在床层中上升到床层表面而破裂的同时，若被气泡云和尾涡所携带的部分或全部颗粒的上升速度超过颗粒的带出速度 u_t 时，这些颗粒就将会不断地被抛向自由空间。因此，在床的自由空间中含有大量粒径不一的颗粒。由于颗粒在向上运动时所受到的阻力和颗粒间的相互碰撞，大部分颗粒又将会返回床层，随着高度的增加，颗粒在自由空间中的含量迅速降低，直至接近某一定值后，颗粒含量不再减少。对应此颗粒含量自由空间的高度称为分离高度 H_{TDH}。对于有内旋风分离器的流化床反应器，内旋风分离器的进口一般安装在 H_{TDH}这一高度上。

Zenz 和 Weil 首先提出了分离高度的概念，并在一两维流化床中用 FCC 颗粒进行实验，测得 H_{TDH}的计算式

$$H_{TDH}/D_T=(2.7D_T^{-0.36}-0.7)\exp(0.75U_oD_T^{-0.23})D_T \tag{7-421}$$

Horio 等人在综述了前人工作的基础上，提出了 H_{TDH}的关联式为

$$H_{TDH}=14\sqrt{d_b/g} \tag{7-422}$$

式中　d_b——气泡直径，m。d_b 可由下式求得

$$\frac{d_{bmax}-d_b}{d_{bmax}-d_{bo}}=\exp\left(\frac{-0.3h}{D_T}\right)$$

式中　h——自由空间高度，m。

Pembertion 给出了下述计算式

$$H_{TDH}=-\ln[1+(1/C_1)\ln(0.1+0.99e^{-C_2})]\beta \tag{7-423}$$

式中　$C_1=\sqrt{\pi}U_b d_{be}/[10D_T(1+S_1/12)]$，$S_1=\rho_p U_o d_p^2/(18\mu_g D_T)$

$C_2=4C_1/[\beta D_T(U_o-u_t)]$，$\beta=230\sqrt{U_o}d_{be}^{-0.45}$

Copokos 等得出

当 $15<Re_p\equiv d_p U_o\rho_g/\mu_g<300$ 和无内部构件时

$$H_{TDH}=1.2\times10^3 H_m Re_p^{1.55}/A_r^{1.1} \tag{7-424}$$

有内部构件时

$$H_{TDH}=730H_m Re_p^{1.45}/A_r^{1.1} \tag{7-425}$$

式中　H_m——静床高，m。

值得一提，多数的 H_{TDH} 的实验测定工作是在自由空间的高度不足的情况下进行的。所以在应用时应郑重考虑。

② 扩大段直径 D_{TDH}。某些流化床反应器为了更好地进行分离颗粒和/或安装内旋风分离器，常在流化床的上部设置一扩大段。如果扩大段的设置是为了分离更小颗粒的需要，则其扩大段的直径由允许被带出最大颗粒的带出速度 u_t 来确定，即

$$D_{TDH}=[4V_T/(\pi u_t)]^{1/2} \tag{7-426}$$

如果扩大段是为了抵消由于安装内旋风分离器而占有了一部分横截面，而使颗粒分离效果降低的话，则扩大段的直径由内旋风分离器所占的截面积所决定。扩大段的高度由经验确定，与分离高度一并计算为自由（稀相）空间区的高度。

应该指出的是，采用扩大段后，在扩大段与下部床层的过渡段，由于被分离下来的颗粒往下掉，而上升的颗粒往上流，造成此处的颗粒浓度特别高，甚至积聚起来。对强放热反应，此处易造成飞温现象。

7.4.7.3　流化床内部装置的设计

流化床内部装置包括气体分布器和内部构件两大类，是流化床主要的组成部分。其结构型式和有关参数的设计是否合理，将直接影响流化床内的流化气体分布、流化状况、传递特性或反应效果。

Ⅰ. 分布板的设计

(1) 气体分布器的作用

气体分布器是流化床必不可少的重要构件，其作用和要求主要有：① 使进口气流分布均匀，在床层的全截面使气体均匀分布，避免出现沟流或偏流，② 操作稳定，流化时在分布器上不会形成粒子滞留或有“死区”形成。停止操作时防止粒子泄漏或堵塞气体通道、在负荷发生变化或受外界扰动时，仍能维持良好的流化特性。③ 防止逆流或爆炸、支撑粒子重量及耐热性。④ 还需考虑制造和维护方便、造价低廉和低压降等经济性能。

(2) 气体分布器的分类及其特点

根据实际生产工艺的要求，工业流化床内设计的分布器型式多种多样，主要型式如图 7-209所示。图 7-209 中的 (a) 是单层多孔板或丝网，其结构简单，易于设计、加工和安装，且适用于进入流化床的气体中含有颗粒的情况（要求颗粒的流动性很好、筛孔气速高），如催化裂化流化床反应器；但易使床层出现沟流，气体分布不均。(b) 是凹形筛板，能承受热膨胀和重力，而且可防止气流从床层中心短路通过床层，适用于大直径床层；但上述两种分布器在停车时均易漏料。(c) 是多层错叠的筛板，它既保留了筛板易于加工的优点，又具有良

好的气体分布，且在停车时也不易漏料。（d）为有夹层填料的多孔板，其夹层中的填料有助于使不同原料气得以进一步的混合均匀，但不适用于进入流化床的气体中含有颗粒的情况。（e）是多管式分布器，其特点是设计时利用限流小孔的合理分布来保证气体的均匀分布，通常用材少、重量轻、加工安装维修方便，无热效应产生的热应力，且可使不同的原料气分别进入，在流化床内迅速混合、反应，从而可在气体混合物的爆炸范围内工作，如丙烯氨氧化制丙烯腈和空气法乙烯氧氯化制二氯乙烷等流化床反应器；但相对来说，该分布器产生的初始气泡较大，分布器的压降要求较大。（f）和（g）为风帽式分布器，在结构上又可分为泡帽侧缝、锥帽侧缝、锥帽侧孔（帽上有水平或下斜的小孔）分布器等，气体从帽的底部侧缝或侧孔中横向吹出形成一层气垫以防止分布板上有死区避免催化剂的烧结，且停车时不会漏料；但这种分布器加工复杂、要求高、重量重、安装要求严格，如有不当，不能使所有的风帽都起到布气的作用，反而易产生死区，且因有气垫，高温时气蚀现象也较严重，分布器的临界操作气速也较大。其中侧缝型锥帽分布器在萘氧化制苯酐流化床反应器中应用较多。

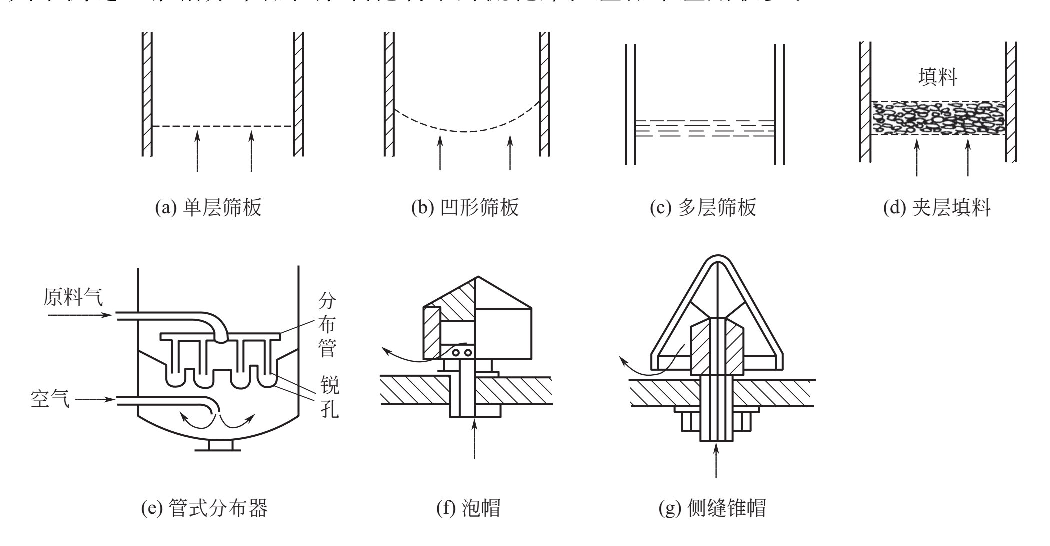


图 7-209　气体分布器的主要型式

（3）气体分布器的设计计算

气体分布器的设计参数主要有气体的射流、压力降、气体吹出速度或开孔率和分布器的结构参数等。

① 多孔分布板上的射流计算。一般地，多孔分布板上开设许多小的锐孔，气体以高的流速（100m/s 以上）通过锐孔，在其上方形成射流。在射流区，气、固两相运动十分剧烈，亦是一个重要的反应区。所以先要计算射流的高度 L_m。Merry 推荐如下计算式

$$L_j=5.2d_{or}\left(\frac{\rho_f d_{or}}{\rho_s d_s}\right)^{0.3}\left[1.3\left(\frac{u_{or}^2}{g u_{or}}\right)^{0.2}-1\right] \tag{7-427}$$

式中　d_{or}——锐孔的孔径，m；

u_{or}——气体通过锐孔的流速，m/s。

他还指出，当 $u_{or}\geqslant 0.5\sqrt{g d_{or}}$ 时，才会形成射流。

分布板上初始形成的气泡行为（特别是泡径）对床层的流化质量有很大影响。Miwa 等人提出如下一个关系式

$$d_{bo}=\frac{1.38}{g^{0.2}}\left[\frac{A(U_f-U_{mf})}{N_{or}}\right]^{0.4} \tag{7-428}$$

式中　A——床的截面积，m^2；

　　N_{or}——射孔数。

在操作时，要求锐孔全部开启，以保证颗粒不堵塞锐孔和/或不漏料，压力分布均匀。Davidson 提出了一个判别式如下。

$$\frac{\rho_g}{2}\left(\frac{U_f D_c}{N_{or}d_{or}^2}\right)\geqslant\frac{0.363L_j\rho_g(1-\varepsilon_{mf})g}{1-(u_{mf}/U_f)^2} \tag{7-429}$$

上述诸式中，u_{or}和d_{or}的计算可参见式(7-433) 和式(7-434)。

② 分布器的压力降 Δp_d。由于流化床床层压降不同，往往会要求不同的分布器压降，以保证进入床层气体的均匀分布，故分布器压降的求取常与床层的压降 Δp_b 相关联。适用的经验关联式有

对多孔板型

$$\Delta p_d/\Delta p_b=0.92\varepsilon_f/(1-\varepsilon_f),U_f\gg U_{mf} \tag{7-430}$$

对多管式

$$\Delta p_d/\Delta p_b=1-1/R \tag{7-431}$$

式中　$R\equiv L_f/L_{mf}$

也有研究者在归纳了文献值后提出了适用于多孔板、密孔板、锥型分布器和多管式等多种分布器型式的计算式

$$\Delta p_d/\Delta p_b=0.01+0.2[1-\exp(-0.5d_t/L_{mf})] \tag{7-432}$$

上述式子的计算值为分布器设计时的最小压降值。实际设计时应取略高于此值。此外在工业流化床中分布器的实际设计时，一般要求分布器压降的最小值应大于 350mmH_2O 柱，并常常近似选取 $\Delta p_d/\Delta p_b$ 的值。如对一般过程取 $\Delta p_d/\Delta p_b$ 为 0.1～0.3，而对于转化率要求较高的反应过程则取 $\Delta p_d/\Delta p_b$ 为 0.4～1.0，对于浅层流化床反应器（$L/D<0.5$）要求有更高的 Δp_d。具体尚需视实际反应过程而定。

③ 气体吹出速度 u_{or}或开孔率 α。确定了分布器的压降后，即可利用柏努力方程，计算出分布器的气体吹出速度 u_{or}或开孔率 α，即

$$\Delta p_d=\xi\rho_g u_{or}^2/(2g)=\xi\rho_g U_f^2/(\alpha^2 2g) \tag{7-433}$$

其中，ξ 为分布器孔道的阻力系数，对于不同的分布器型式，有不同的关联式，如表 7-85 所示。

确定了 U_f 和 u_{or}后，就可用下式来计算锐孔的孔径 d_{or}

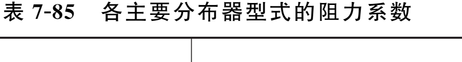
$$N_{or}d_{or}^2=\frac{\xi U_f}{u_{or}} \tag{7-434}$$

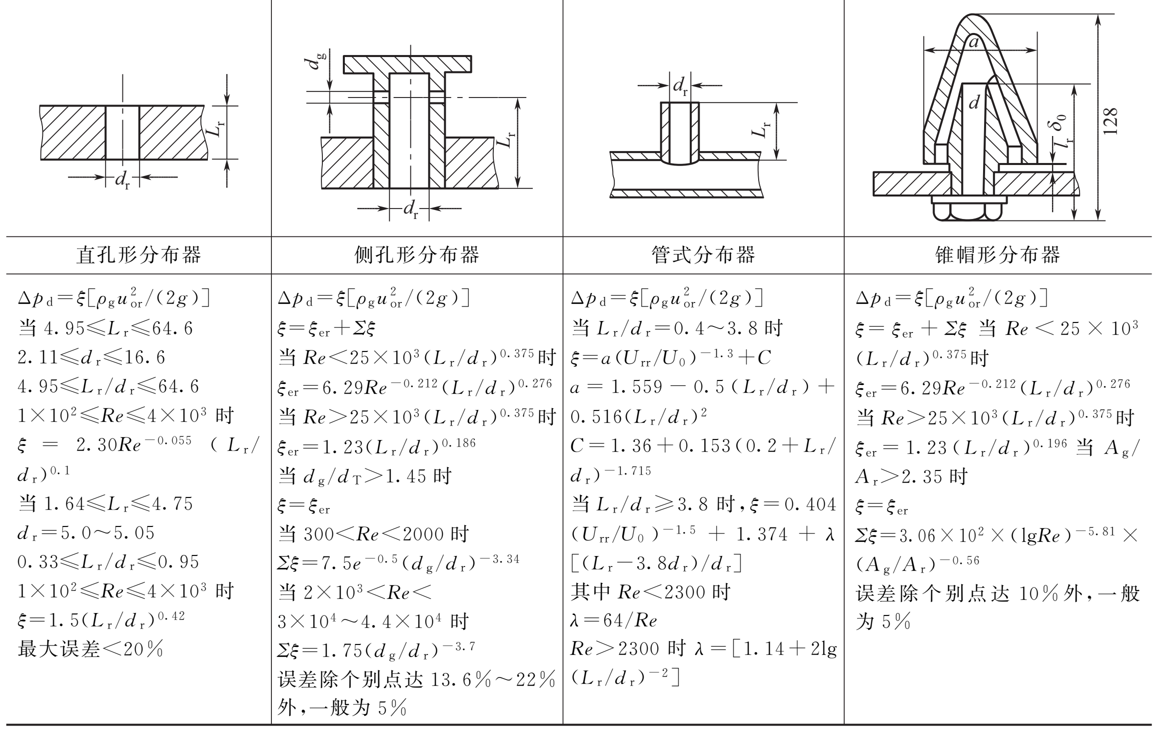
亦可借此来确定开孔率 α。

④ 分布器的结构参数。确定了分布器的开孔率，即可依据过程特点和各种分布器的特点，选择确定孔径、孔数、孔（管或帽）间距及排列方式等结构参数。在实际生产中，对多孔板，锐孔的孔径一般取 2.5～5mm；对多管式，则取 5～10mm；分布器上的总孔数 $N_{or}<1000$ 个/m^2，否则加工费用太大。

下面提出一个选择原则。

a. 锐孔孔径小于 1mm 是不合适的。否则加工困难，造价太高。


表 7-85 各主要分布器型式的阻力系数



直孔形分布器	侧孔形分布器	管式分布器	锥帽形分布器
$\Delta p_d=\xi[\rho_g u_{or}^2/(2g)]$ 当 $4.95\leqslant L_r\leqslant 64.6$ $2.11\leqslant d_r\leqslant 16.6$ $4.95\leqslant L_r/d_r\leqslant 64.6$ $1\times10^2\leqslant Re\leqslant 4\times10^3$ 时 $\xi=2.30Re^{-0.055}(L_r/d_r)^{0.1}$ 当 $1.64\leqslant L_r\leqslant 4.75$ $d_r=5.0\sim5.05$ $0.33\leqslant L_r/d_r\leqslant 0.95$ $1\times10^2\leqslant Re\leqslant 4\times10^3$ 时 $\xi=1.5(L_r/d_r)^{0.42}$ 最大误差<20%	$\Delta p_d=\xi[\rho_g u_{or}^2/(2g)]$ $\xi=\xi_{er}+\Sigma\xi$ 当 $Re<25\times10^3(L_r/d_r)^{0.375}$ 时 $\xi_{er}=6.29Re^{-0.212}(L_r/d_r)^{0.276}$ 当 $Re>25\times10^3(L_r/d_r)^{0.375}$ 时 $\xi_{er}=1.23(L_r/d_r)^{0.186}$ 当 $d_g/d_T>1.45$ 时 $\xi=\xi_{er}$ 当 $300<Re<2000$ 时 $\Sigma\xi=7.5e^{-0.5}(d_g/d_r)^{-3.34}$ 当 $2\times10^3<Re<3\times10^4\sim4.4\times10^4$ 时 $\Sigma\xi=1.75(d_g/d_r)^{-3.7}$ 误差除个别点达13.6%～22%外，一般为5%	$\Delta p_d=\xi[\rho_g u_{or}^2/(2g)]$ 当 $L_r/d_r=0.4\sim3.8$ 时 $\xi=a(U_{rr}/U_0)^{-1.3}+C$ $a=1.559-0.5(L_r/d_r)+0.516(L_r/d_r)^2$ $C=1.36+0.153(0.2+L_r/d_r)^{-1.715}$ 当 $L_r/d_r\geqslant3.8$ 时，$\xi=0.404(U_{rr}/U_0)^{-1.5}+1.374+\lambda[(L_r-3.8d_r)/d_r]$ 其中 $Re<2300$ 时 $\lambda=64/Re$ $Re>2300$ 时 $\lambda=[1.14+2\lg(L_r/d_r)^{-2}]$	$\Delta p_d=\xi[\rho_g u_{or}^2/(2g)]$ $\xi=\xi_{er}+\Sigma\xi$ 当 $Re<25\times10^3(L_r/d_r)^{0.375}$ 时 $\xi_{er}=6.29Re^{-0.212}(L_r/d_r)^{0.276}$ 当 $Re>25\times10^3(L_r/d_r)^{0.375}$ 时 $\xi_{er}=1.23(L_r/d_r)^{0.196}$ 当 $A_g/A_r>2.35$ 时 $\xi=\xi_{er}$ $\Sigma\xi=3.06\times10^2\times(\lg Re)^{-5.81}\times(A_g/A_r)^{-0.56}$ 误差除个别点达10%外，一般为5%

b. 射孔的间距不宜小于30mm，亦不宜大于300mm。否则易使颗粒堆积或不流动而造成“死区”。

c. 应满足式(7-428)，保证锐孔全部开启。

d. 分布板上只开设少数几个大孔是不容许的。

Ⅱ. 内部构件的设计

流化床中气体分散即使良好，也随层高的增加，气泡会合而增大气泡径，气泡向层中心部集合，气体流会不均匀。气体分散器的效果在约1m的高度丧失，超此以上的高度，为防止气泡聚并或促进气泡分裂，需在流化床内设置内部构件。

(1) 内部构件的作用

理论研究和工业应用表明在流化床内设置内部构件主要有以下作用。

① 抑制和破碎气泡，增加气固接触和热质的传递。改善原料气和产物在床内的停留时间分布，避免不必要的二次反应，以提高反应效果。

② 减少颗粒的返混、扬析和夹带。

③ 提高床层的操作稳定性和操作范围。

(2) 内部构件的分类及其特点

内部构件的型式虽有多种，但归纳起来主要可分为：水平构件、垂直构件和流化填料。其中水平构件和垂直管由于结构简单安装方便，是目前流化床中使用的主要内部构件。

① 水平构件的特点。水平构件又可分为多孔板、斜叶板、网、管束等型式，其主要特点是能有效地破碎气泡和限制固体颗粒的轴向混合，强化气泡相与乳化相之间的气体交换和气体在径向的再分配，减少气体在径向的浓度分布，却有助于建立纵向温度梯度和浓度梯度。对于床径较大或粗颗粒的流化床，效果尤其明显。同时，水平构件也增加了床结构的复杂性，减小

了技术变革的机动性；增加了颗粒的磨损和床层的压降。而且若安装不当，或在操作过程中变形，就会诱发次生不稳定操作，甚至在床内出现严重局部死床和沟流现象。

② 垂直构件的特点。垂直构件的主要型式是垂直管束，其特点是能改善床内的流化状况，限制气泡的聚并，强化气泡相与乳化相之间的气体交换，对颗粒运动的阻碍也少，颗粒所致的磨耗小，并可兼作传热元件。因此在许多工业流化床装置中安装有垂直管束；且在某些流化床中，为改善流化质量，安装了比传热面所需的管数更多的垂直管。如丙烯氨氧化制丙烯腈流化床反应器中就几乎多安装了一倍管数。

③ 流化填料的特点。在流化床中加入固体填料或网状填料，具有改善流化状况、破碎气泡、抑制节涌和减小颗粒的带出，提高反应效果等优点，但对固体填料的大小、形状、密度和耐磨性等的选择，以及在设计上会带来极大的困难，否则会造成流化的不均匀性，严重的还会造成死区，无谓地占据了床层的体积，也是非常不合算的，是一种早期用于流化床破碎气泡、强化传质的手段，目前工业上尚未见有应用的先例。

(3) 内部构件的设计

由于内部构件形状多样，且可根据具体反应过程的特点和要求，设计专门的内部构件型式，有的甚至极为复杂，故大多有关流化床内部构件的研究结果仅偏重于定性的描述，至今尚缺少系统有效的关联式供设计计算时采用。有关床层与浸没于床内传热面间的传热计算参见7.4.1节。

在此列出两条有关内部构件设计的半定量研究结果供设计选型和计算时参考。

① 为防止气泡包住垂直管束，Grace 和 Harrison 建议垂直管束的管间距应大于颗粒直径的30倍。

② 有垂直及水平内部构件时，流化床的当量直径 $D_e=4\times$(有效容积)/(湿润面积)，或表示为：$1/D_e=1/D_{ev}+1/D_{eh}$，其中 D_{ev} 为垂直面积的相当直径，D_{eh} 为水平面的相当直径。

至于具体进行内部构件设计时，主要应依据反应的特点和要求，有针对性地进行冷模和/或热模实验研究结果，同时还须考虑均匀配置于床层横截面，避免形成死区空间，又要便于安装和检修。

7.4.7.4 气-固分离装置的设计和其它

离开流化床层后的反应气体流经上方的稀相自由空间区时，气、固进行了分离，但还含有不少细小的固体颗粒，通常还需设置旋风分离器等气、固分离装置来进一步进行气、固分离。旋风分离器需专门设计。参见上卷第2章。

在气体压缩机的选用时，应考虑其所允许的固体颗粒的浓度和进口温度。一般需设置换热器来冷却反应器出口气流的温度。

7.5 气-液-固三相反应器

7.5.1 引言

在工业生产中，经常遇到有气体、液体和固体参与的反应过程。它涉及许多行业，其中最主要是化学工业及石油化学工业，包括酸、碱、盐三大类基础化工的生产及有机合成的氧化、卤化、加氢和烃化等许多过程。

气-液-固三相反应器的操作方式主要取决于参与反应的固体颗粒的大小。根据固体颗粒运动的状态，即静止、流动和/或流化，可以分为两大类：一类是悬浮床反应器，另一类是固定床反应器。根据如何使粒子悬浮，悬浮床反应器可进一步分为鼓泡床反应器、搅拌床反应器、

三相反应器。根据气体和液体的流动方向，固定床反应器可分为气液下流固定床反应器、气液上流固定床反应器和气体上流、液体下流固定床反应器等三种。

要合理地设计气-液-固三相流化床反应器，需要正确确定各种传递参数（动量、质量和热量），动力学参数，以及混合参数（气、液传质和传热，液、固传质和传热，颗粒内部的传质和传热，压降，停留时间分布和轴向混合，本征动力学等），起始流化液速，气泡特性，各相的持留量（滞留量），相的混合，气、液间的传质，对壁的传热，床层的膨胀或收缩以及流型分区等。本节在概述气-液-固三相反应器的主要类型、特征和三相反应的宏观动力学的基础上，重点讨论涓流床三相反应器、悬浮搅拌淤浆反应器和三相流化床反应器。

7.5.2　气-液-固三相反应过程的宏观动力学

气-液-固三相反应过程具有气-液和液-固反应过程的特点，是化学反应与传质同时进行、由一系列反应步骤组成的非均相反应过程。根据固体颗粒在反应过程中是否参与反应，气-液-固三相反应过程可分为固相为催化剂或反应物两种情况。

7.5.2.1　固相为催化剂，不参与反应

反应过程可包括下列几个过程：

① 气相中反应组分从气相主体扩散到气、液相界面；

② 气相反应组分从气液相界面扩散到液相主体；

③ 气相反应组分和液相反应组分从液相主体扩散到颗粒外表面；

④ 气相反应组分和液相反应组分在固体颗粒微孔中扩散；

⑤ 反应组分在固体颗粒表面上吸附；

⑥ 反应组分在固体颗粒表面上反应；

⑦ 产物组分从固体颗粒微孔向外扩散；

⑧ 产物组分从固体颗粒表面扩散到液相主体；

⑨ 挥发性产物组分从液相主体扩散到气、液相界面；

⑩ 挥发性产物组分从气、液相界面扩散到气相主体。

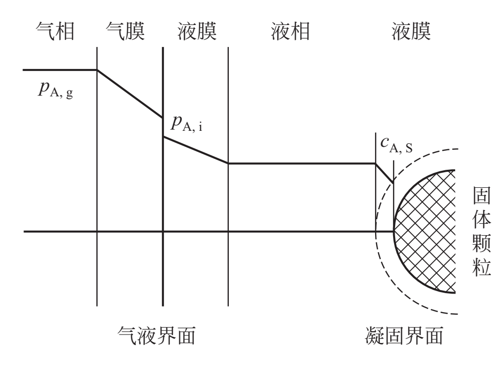


图 7-210　气-液-固反应过程界面中反应组分的传递步骤

一般采用双膜理论对该过程进行分析。图 7-210 是气-液-固三相反应过程中气相反应组分的传递步骤示意图。

定态操作时，反应组分从气相到固体颗粒表面的传递速率可表达为：

$$N_{A,g}=k_G a_L(p_{A,g}-p_{A,i})\quad \text{从气相主体到气-液界面的速率}$$

$$=k_{L,g}a_L(c_{A,i}-c_{A,L})\quad \text{从气-液界面到液体本体的速率}$$

$$=k_{L,S}a_p(c_{A,L}-c_{A,S})\quad \text{从液体本体到固体催化剂界面的速率}$$

$$=(1-\varepsilon)\eta(-r_A)\quad \text{固体催化剂表面上的反应速率}$$

式中　a_L——气-液相比界面积，m^2/m^3；

a_p——液-固相比界面积，m^2/m^3；

k_G——气-液界面气相侧的传质系数，mol/(m^2·Pa·s)；

$k_{L,g}$——气-液界面液相侧的传质系数，m/s；

$k_{L,S}$——液-固界面液相侧的传质系数，m/s；

ε——气相的相含量，m^3/m^3；

η——催化剂的内扩散效率因子；

$c_{A,i}$，$c_{A,L}$，$c_{A,S}$——组分 A 在气-液界面液膜侧、液体主体中及颗粒外表面上的浓度，$kmol/m^3$；

$p_{A,g}$，$p_{A,i}$——组分 A 在气相主体中和气-液界面气膜侧的压力，Pa。根据气-液相界面的相平衡：

$$p_{A,i}=H_A c_{A,i} \tag{7-435}$$

式中　H_A——亨利系数，$Pa\cdot m^3/mol$。

如果反应为一级不可逆反应，则

$$N_A=k_0 p_{A,g} a_p=R_A \tag{7-436}$$

$$\frac{1}{K_0}=\frac{a_p}{a_L}\frac{1}{k_G}+\frac{a_p}{a_L}\frac{H}{k_{L,g}}+H\left[\frac{1}{k_{L,S}}+\frac{1}{k\eta(1-\varepsilon)}\right] \tag{7-437}$$

式中　k_0——宏观反应速率常数，$mol/(m^2\cdot Pa\cdot s)$；

R_A——宏观反应速率，$mol/(m^3\cdot s)$。

式(7-437) 中，$1/k_0$ 为反应过程的阻力，是四个传质阻力和一个化学阻力组成。若无内扩散阻力，则 $\eta\rightarrow1$；若无气膜阻力（$a_p/a_Lk_G=0$），可设 $k_G=\rightarrow\infty$；若无液膜阻力（$a_pH/a_Lk_{L,g}=0$），可设 $k_L=\rightarrow\infty$；若无液-固间的传质阻力（$H/k_{L,S}=0$），可设 $k_{L,S}=\rightarrow\infty$。

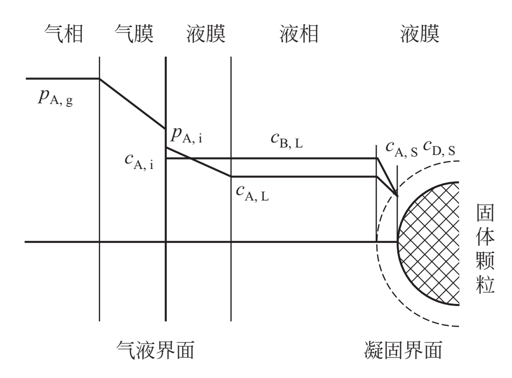


图 7-211　气-液-固反应过程界面中反应组分的传递步骤

当反应物是气相组分 A 和液相组分 B，产物 C 不挥发时，即

$$A(g)+B(l)\longrightarrow C$$

组分的浓度分布如图 7-211 所示。在等温和定常态下，该反应的本征反应速率方程为

$$-r_A=-r_B=ka_pc_Ac_B \tag{7-438}$$

$$N_{A,g}=k_Ga_L(p_{A,g}-p_{A,i})=k_{L,g}a_L(c_{A,i}-c_{A,L}) \tag{7-439}$$

$$=k_{A,L,S}a_p(c_{A,L}-c_{A,S})=(1-\varepsilon)\eta(-r_A) \tag{7-440}$$

$$N_{B,L}=k_{B,L,S}a_p(c_{B,L}-c_{A,S})=(1-\varepsilon)\eta(-r_B) \tag{7-441}$$

$$\frac{1}{K_0}=\frac{a_p}{a_L}\frac{1}{k_G}+\frac{a_p}{a_L}\frac{H}{k_{L,g}}+H\left[\frac{1}{k_{L,S}}+\frac{1}{kc_{B,S}\eta(1-\varepsilon)}\right] \tag{7-442}$$

催化剂颗粒表面上的气相组分 A 和液相组分 B 的浓度分别由下式计算

$$\frac{1}{c_{A,S}}=\frac{k\ \eta(1-\varepsilon)}{K_0p_{A,g}}-\frac{k\ \eta(1-\varepsilon)}{k_{B,S}} \tag{7-443}$$

$$c_{B,S}=\frac{K_0p_{A,g}c_{B,L}}{k\ \eta(1-\varepsilon)c_{A,S}} \tag{7-444}$$

7.5.2.2　固体颗粒参与反应

固体颗粒是反应物或产物时，其质量随着反应的进行而不断减小或增大。如石灰乳吸收 CO_2 的过程，作为反应物，固体颗粒溶解于溶液，然后扩散到液体主体，与溶解的气相反应组分进行反应，

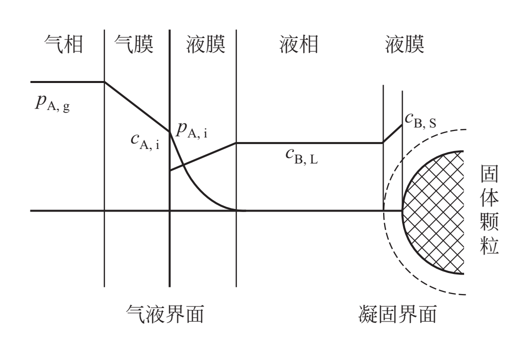


图 7-212　气-液-固反应过程界面中反应组分的传递步骤

$$A(g) \longrightarrow A(\text{水溶液})$$

$$B(s) \longrightarrow B(\text{水溶液})$$

$$A(\text{水溶液}) + bB(\text{水溶液}) \longrightarrow C(\text{产物})$$

此时，反应步骤可由图 7-212 示意表示。

从上述宏观动力学反应速率方程可知，过程的阻力包含了所有的传质步骤的阻力和化学阻力，即气、液相界面气侧及液侧阻力，液、固相界面的液侧阻力，催化剂颗粒内部的扩散阻力以及化学阻力。各阻力的大小取决于相应的系数，根据具体的反应，某些步骤的阻力可以忽略。例如气相为纯气体，此时气膜不存在。其阻力为零。通常，气-液-固催化反应过程中的气体是难溶气体，其气膜阻力远小于液膜，故多数情况下，气膜阻力可忽略。又如催化剂粒度较小，内扩散阻力也就可忽略。

7.5.3　滴流床三相反应器

当粒子的直径较大时，就难于维持粒子处于悬浮状态，须采取与固定床反应器类似的操作，使固体粒子处于静止状态。原则上气、液两相可以呈并流，也可以成逆流，如填料吸收塔的操作。并流操作还可分为向上并流和向下并流两种形式。流向的选择主要取决于物料处理量、热量回收以及传质和化学反应的推动力。滴流床三相反应器是应用最广泛的固定床三相反应器之一，在其中气流为连续向下流动（为连续相），而液流以一种很薄的液膜形式沿着固体催化剂表面向下流动（为分散相）。这种反应器对石油化工中的加氢反应特别有利。

工业滴流床反应器有许多优点。工业滴流床反应器在平推流条件下操作，使催化剂充分地润湿，可获得较高的转化率。液固比很小，因而可使均相反应的影响降至最低。这一点对油品的加氢脱硫反应很重要，它可以最大限度地降低油的热裂化或加氢裂化。滴流床反应器中液膜很薄，可以降低液膜阻力，提高总的反应速率。同时，滴流床反应器中气、液并流向下，不存在液泛问题，压降也较小。但液流量小，会引起固体催化剂润湿不充分，并且会引起温度不均匀，产生催化剂局部过热，导致催化剂迅速失活；对于大颗粒催化剂，内扩散的影响亦较大。

7.5.3.1　流体力学

滴流床内气、液两相的流动不同于固定床内单相流体的流动，存在不同的流区。它与颗粒及床层的尺寸、气体及液体的流速和物理性质等有关。图 7-213 为向下并流的滴流床流区与气速及流速的关系图。从图可见，随着气速及液速的不同，可形成四种不同的流动，即滴流区、雾状流、脉冲流和鼓泡流。气速和液速均较低时处于滴流区，该区的重要特性之一是气体为连续相，液体为分散相，沿催化剂表面成薄膜向下流或成滴状向下流。如气速增大，达到某一临界值后，床内所有液体均被气体所打散，呈雾状通过反应器，此时为雾状流区；如液速增大，将进入脉冲流区，该区的特点是气速增大以致对液体的曳力增加，液相发生湍流，出现了两种流态交替地变化着，一种是气体

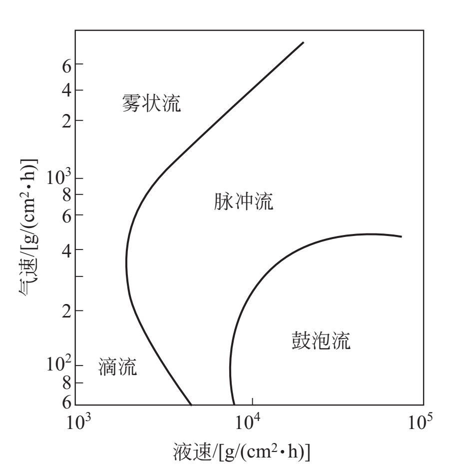


图 7-213　气液并流滴流床流动状态与操作条件

多液体少，另一种是液体多气体少，像是气体与液体一节节地向下流动似的。如果液速大，气速小，则处于鼓泡流区，此时液体为连续相，气体为分散相，呈气泡状通过液层。

7.5.3.2 压降

当催化剂颗粒直径大于1.59mm时，Shah推荐下式计算滴流床内的压降，

$$\lg\left[\frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{L}+\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}}\right]=\frac{0.62}{\left[\lg\sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{L}^{2}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}^{2}}}\right]^{2}+0.83} \tag{7-445}$$

式中，$\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{L}$，$\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}$及$\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}$分别为气相、液相和两相通过单位床层高度的压降（$N/m^3$）。

单相气体或液体通过床层的压降可由下式计算。

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)=\left[\frac{150\mu(1-\varepsilon)}{\rho U d_{p}}+1.75\right]\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{3}}\right)\frac{\rho U^{2}}{d_{p}} \tag{7-446}$$

式中 d_p——催化剂粒子的等比表面的当量直径，m；

ρ——流体的密度，kg/m^3；

U——流体的表观速度，m/s；

μ——流体的黏度，$N \cdot s/m^2$；

ε——床层的空隙率。

床层的测量压降由Larkins定义为

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)=\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}-\beta_{L}\rho_{L}+(1-\beta_{L})\rho_{G} \tag{7-447}$$

式中，β_L为床层空隙率（容积荷液分率），由下式计算

$$\lg\beta_{L}=-0.44+0.46\lg\sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{L}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}}}-0.12\left[\lg\sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{L}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}}}\right]^{2} \tag{7-448}$$

对于催化剂颗粒直径小于1.59mm的滴流床，可采用Clements和Schmidt提出的经验关联式

$$\frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{G}}=1.507\mu_{L}d_{p}\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{3}\left(\frac{Re_{G}We_{G}}{Re_{L}}\right)^{-1/3} \tag{7-449}$$

式中 Re_G——以颗粒直径和气相表观速度计算所得的雷诺数，$Re_{G}=\frac{U_{G}d_{p}\rho_{G}}{\mu_{G}}$；

Re_L——以颗粒直径和液相表观速度计算所得的雷诺数，$Re_{L}=\frac{U_{L}d_{p}\rho_{L}}{\mu_{L}}$；

We_G——韦伯数，$We_{G}=U_{G}^{2}d_{p}\rho_{G}/\sigma_{L}$。

对于小直径的滴流床，应以$d_p/[1+4d_p/(6d_t)(1-\varepsilon)]$代替上式中的$d_p$，以校正床层的壁效应。其中，$d_t$为床径，m。

7.5.3.3 持液量

滴流床的持液量是反应器的重要参数，以单位床层体积内液体的分率来表示，它直接关系到催化剂粒子的有效润湿表面的大小。持液量分内持液量 h_I、静持液量 h_s 和动持液量 h_d。内持液量和静持液量是指停止供液后，不能自行流出的液体量；内持液量是颗粒空隙内的持液量，静持液量是润湿颗粒接触表面间的持液量。动持液量是指停止供液后，能自行流出的液体量。显然，床层的总持液量为这三者之和。

$$h_L = h_I + h_d + h_s = \varepsilon(\beta_I + \beta_d + \beta_s) \tag{7-450}$$

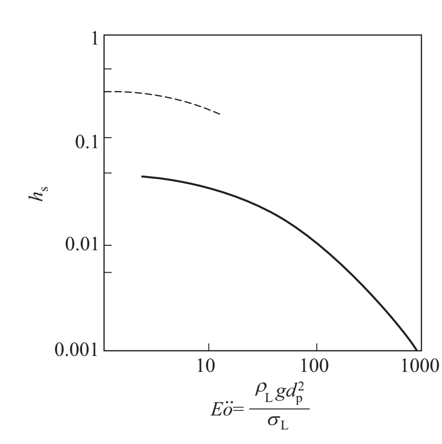


图 7-214 静存留率与 $E\ddot{o}$ 的关系

静持液量与液体性质、颗粒形态、尺寸和润湿性有关。粒径和液体密度愈小，表面张力愈大，则持液量愈大。多孔粒子的持液量比非多孔的大。Van Swaaij 等以 Eötvos 数（$E\ddot{o}=\rho_L g d_p^2/\sigma_L$，代表重力与表面张力之比）来关联滴流床的静持液量。图 7-214 为 $E\ddot{o}$ 数与床层内的静持液量关联图。由图中可见，当 $E\ddot{o}$ 数很小时（$E\ddot{o}<1$），静持液量与 $E\ddot{o}$ 数无关；当 $E\ddot{o}$ 数很大时，持液量与 $E\ddot{o}$ 数成反比。

动持液量常用两种关联方法，一种是以有关液体流动、液体物性和颗粒特性的准数来关联，另一种是以有关压降参数来关联。Specchia 和 Baldi 提出以下关联式

$$h_d = 3.86\varepsilon Re_L^{0.545}(Ga_L^*)^{-0.42}\left(a_s\frac{d_p}{\varepsilon}\right)^{0.65} \tag{7-451}$$

式中 Re_L——表观液速的 Re 数；

a_s——床层的催化剂比外表面，m^2/m^3；

Ga_L^*——修正 Galileo 准数，是重力和压力梯度对黏性力之比，即

$$Ga_L^* = d_p^3\rho_L\frac{\left[\rho_L g + \left(\dfrac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}\right]}{\mu_L^2} \tag{7-452}$$

在气、液剧烈作用区，提出了下列关联式

$$h_d = A\varepsilon\left(\frac{\overline{Z}}{\Psi^{1.1}}\right)^B\left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon}\right)^{0.65} \tag{7-453}$$

式中，A 和 B 为常数。对于不起泡液体，$A=0.125$，$B=-0.312$；对于起泡液体，$A=0.0616$，$B=-0.172$。$\overline{Z}$ 和 Ψ 分别由下式计算。

$$\overline{Z} = \frac{(d_p U_G \rho_G/\mu_G)^{1.167}}{(d_p U_L \rho_L/\mu_L)^{0.767}} \tag{7-454}$$

$$\Psi = \frac{\sigma_w}{\sigma_L}\left[\frac{\mu_L}{\mu_w}\left(\frac{\rho_w}{\rho_L}\right)^2\right]^{1/3} \tag{7-455}$$

式中 μ_w——水的表面张力，N/m；

σ_w——水的黏度，$N \cdot s/m^2$；

ρ_w——水的密度，kg/m^3。

对于一些填料或粒子的动存液率，Otake 等提出：

对于6.4～22mm球粒

$$h_d = 1.294 Re_L^{0.676} Ga_L^{-0.44} (\bar{a}_s d_p) \quad 10 < Re_L < 2000 \tag{7-456}$$

对于无定形粒子

$$h_d = 15.1 Re_L^{0.676} Ga_L^{-0.44} (\bar{a}_s d_p)^{-0.60} \quad 10 < Re_L < 2000 \tag{7-457}$$

$$h_d = 21.1 Re_L^{0.51} Ga_L^{-0.44} (\bar{a}_s d_p)^{-0.60} \quad 0.01 < Re_L < 10 \tag{7-458}$$

式中　$\bar{a}_s$——单位床层体积中与液体接触的总的几何外表面积，m^2/m^3；

Re_L——液体的Renolds准数，($Re_L = d_p U_L \rho_L / \mu_L$)；

Ga_L——液体的Galileo准数，$Ga_L = d_p^3 \rho_L^2 g / \mu_L^2$。

Michell提出：

对于0.635cm及2.54cm的环状粒子：

$$h_d = 0.68 Re_L^{0.80} Ga_L^{-0.44} (a_s d_p) \tag{7-459}$$

式中　$a_s = 6(1-\varepsilon)/d_p$，$\varepsilon$为床层空隙率。

关于总的持液量，可用Midoux等提出的关联式计算：

对于不起泡液体

$$h_L = \frac{0.66 Y^{0.81}}{1 + 0.66 Y^{0.81}} \quad 0.1 < Y < 80 \tag{7-460}$$

对于起泡液体

$$h_L = \frac{0.92 Y^{0.3}}{1 + 0.92 Y^{0.3}} \quad 0.5 < Y < 100 \tag{7-461}$$

Sato等提出：

$$h_L = 0.4 \left[\frac{6(1-\varepsilon)\left(1 + \dfrac{4 d_p}{6 d_t (1-\varepsilon)}\right)}{d_p} \right]^{1/3} \left[\sqrt{\frac{\Delta p_L}{\Delta p_G}} \right]^{0.22} \quad 0.1 < \sqrt{\frac{\Delta p_L}{\Delta p_G}} < 20 \tag{7-462}$$

7.5.3.4　液体分布

滴流床反应器中，液体的表观流速较低，一般低于0.2～0.4cm/s，在这样低的流速下，液体流量在床层内的不均匀分布是滴流床的重要问题。采用单点源分布器、壁流分布器、环状分布和多点源均匀分布器的实验研究表明，当塔内径D_t和颗粒直径d_p之比$D_t/d_p > 18$时，由于床层空隙率比较均匀，液体在床层内的分布较为良好。由实验数据获得单点源分布时液体达到均匀分布所需床层高度H_e与塔内径D_t的关系为

$$H_e = 4.4 D_t \tag{7-463}$$

如果床层高度大于H_e，为使液体达到均匀分布，应采用多段布液。但是，由于研究资料不多，为了设计放大，宜通过大型冷模装置进行实测。

催化剂的有效润湿。由于催化剂表面的润湿状态直接影响到反应器的效能，很多研究集中在这方面。恩田格三郎等提出用下式计算外部有效润湿率

$$\eta_e = \frac{a_e}{a_T} = 1 - \exp\left[-1.45 Ga_L^{0.05} We_L^{0.2} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} \right] \tag{7-464}$$

式中　a_e——单位质量催化剂中被润湿的表面积，m^2/kg；

a_T——单位质量催化剂中被润湿总表面积，m^2/kg；

Ga_L——液体的Galileo准数，$Ga_L = d_p^3 \rho_L^2 g / \mu_L^2$；

We_L——液体的Weber准数，$We_L = U_L^2 d_p \rho_L / \sigma_L$；

σ_c——催化剂粒子的临界表面张力，N/m^2；

σ_L——液体的表面张力，N/m^2。

Purznik 和 Vogenlpohl 提出如下的估算式

$$\eta_e=\frac{a_e}{a_T}=1.05Re_L^{0.047}We_L^{0.135}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0.206} \tag{7-465}$$

Crine 等提出被流动液膜所润湿的润湿率 f 为

$$f=1.961\frac{G_L}{G_{Lm}}-1.275\left(\frac{G_L}{G_{Lm}}\right)^2-1.598\left(\frac{G_L}{G_{Lm}}\right)^3+3.326\left(\frac{G_L}{G_{Lm}}\right)^4-1.417\left(\frac{G_L}{G_{Lm}}\right)^5 \tag{7-466}$$

式中 G_L——液体的质量流速，kg/s；

G_{Lm}——确保 f 为 1 的最小液体质量流速，kg/s。

7.5.3.5 轴向分散（或返混）

对于滴流床中的气液流动，人们提出过各种模型进行描述。首先提出了轴向扩散模型，尔后发展了三参数的横流模型和时间延迟模型，四参数、五参数甚至六参数模型也相继提出。到 Hochmann 和 Effron 应用轴向扩散模型解释气相停留时间分布函数，得出气相的轴向扩散系数如下式所示，

$$Pe_G=1.8Re_G^{-0.7}10^{-0.005Re_L} \tag{7-467}$$

式中，$Pe_G=U_Gd_p/E_G$；$Re_G=U_G\rho_Gd_p/\mu_G(1-\varepsilon)$；$Re_L=U_L\rho_Ld_p/\mu_L(1-\varepsilon)$；ε 为床层的空隙率。

液相的气相的轴向扩散系数为

$$Pe_L=0.042Re_L^{0.5} \tag{7-468}$$

式中，$Pe_L=U_Ld_p/E_L$；$Re_L=U_L\rho_Ld_p/\mu_L(1-\varepsilon)$

Michell 和 Furzer 提出：

$$Pe_L=1.00Re_L^{0.70}Ga_L^{-0.32} \tag{7-469}$$

式中，$Pe_L=U_Ld_p/E_L$；$Re_L=U_L\rho_Ld_p/\mu_L(1-\varepsilon)$。

在工业装置中，液相返混很小，常可不予考虑。气相返混在床高/粒径足够大时，也不重要。

7.5.3.6 滴流床的传质

如上所述，滴流床内的反应速率与气液相间的传质、液、固相间和液囊与固体间的传质等有密切的关系，这是滴流床反应器的重要特征。

（1）气-液传质

一般采用能量消耗参数来关联气、液相间传质系数。关于滴流状态下的气膜传质系数 k_G，Charpentier 采用以下关联式

$$k_Ga_L=2+0.1E_G^{0.66} \tag{7-470}$$

式中 E_G——气相能量消耗，$E_G=\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}U_G$，$N/m^2\cdot s$。

Gianetto 等提出：

$$\frac{k_G\varepsilon}{U_G}=0.035\left(-\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)\left[\frac{g}{\Psi\left(\rho_GU_G^2+\rho_LU_L^2\right)}\right] \tag{7-471}$$

式中，Ψ 为润湿填充物的填充表面系数，某些填充物的 Ψ 值见表 7-86。

表 7-86　某些填充物的 Ψ 值

填　充　物	玻璃球，6mm	鞍形填料，6mm	磁环，6mm	玻璃环，6mm
床层空隙率 ε	0.41	0.59	0.52	0.70
比表面积 $S_e/(m^2/m^3)$	590	900	872	891
$\overline{\Psi}/m^{-1}$	24500	18400	36500	17100

关于液相的传质系数，Charpentier 提出，当能量消耗 $E_L>60\sim100W/m^3$ 时，即为气液剧烈相互作用的脉动流或喷雾流时

$$k_La_L=0.0173E_L^{0.5}\left(\frac{D_{AL}}{2.4\times10^{-9}}\right)^{0.5} \tag{7-472}$$

式中，液相能量消耗的数值 $E_L=\left(\frac{\Delta p}{\Delta Z}\right)_{LG}U_L$，当 $5<E_L<100W/m^3$ 时

$$k_La_L=0.0011E_L\left(\frac{D_{AL}}{2.4\times10^{-9}}\right) \tag{7-473}$$

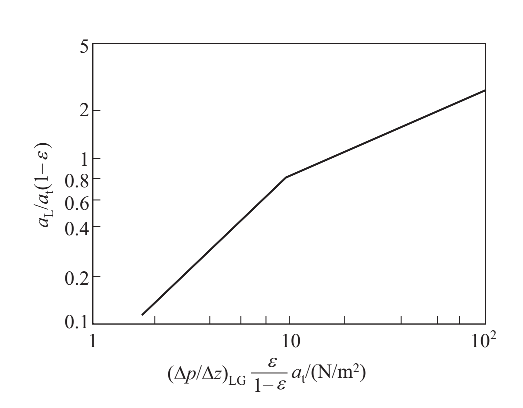


图 7-215　滴流床内的气-液传质表面积

气-液相间传质表面积可由图 7-215 确定。

（2）液-固传质

Yoshikawa 等研究了颗粒直径 0.46mm 和 1.3mm 的床层中的液固相间传质，得出

$$\frac{k_sa_sd_p}{a_tD_L}\left(\frac{\mu_L}{\rho_LD_L}\right)^{-1/3}=\left(1+0.003Re_L\sqrt{Re_G}\right)\times\left(0.765Re_L^{0.18}+0.365Re_L^{0.614}\right) \tag{7-474}$$

Crine 等采用下式计算液膜与固体颗粒间的传质系数

$$\frac{k_sd_p}{D_L}=0.257Ga^{1/3}f^{1/3}Re_L^{1/3}Sc_L^{1/3} \tag{7-475}$$

对于液囊与固体颗粒间的传质系数，Crine 采用下式计算。

$$\frac{k_s\delta}{D_L}=Sc_L^{1/3} \tag{7-476}$$

式中　δ——液囊厚度，m。

关于滴流状态下液固相间传质系数 k_s，Specchia 提出下式

$$\frac{k_sa_pd_p}{D_L}\left(\frac{\mu_L}{\rho_LD_L}\right)^{-1/3}=2.79\left(\frac{U_L\rho_L}{a_p\mu_L}\right)^{0.7} \tag{7-477}$$

7.5.3.7　滴流床的传热

在滴流床中，气液相的相对湍动较小，传热性能较差，带来了床层温度控制困难的缺点。按照 Weekman 和 Myers 的概念，固定床气-液-固三相反应器的床层径向有效导热系数 λ_e 为无气液流动的静床层径向有效导热系数 $(\lambda_e)_0$、气流径向混合的有效导热系数 $(\lambda_e)_G$ 和液相有效导热系数 $(\lambda_e)_L$ 之和，即

$$\lambda_e=(\lambda_e)_0+(\lambda_e)_G(\lambda_e)_L \tag{7-478}$$

上式可表示为

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_L}=\frac{(\lambda_e)_0}{\lambda_L}+A_G\left(\frac{d_p\rho_G U_G c_{pg}}{\lambda_G}\right)\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)+A_L\left(\frac{d_p\rho_L U_L c_{pL}}{\lambda_L}\right) \tag{7-479}$$

式中　c_{pg}，c_{pL}——气相和液相的摩尔定压热容，kJ/(kmol·K)；

U_G，U_L——气相和液相的表观流速，m/s；

λ_G，λ_L——气相和液相的热导率，W/(m·K)；

ρ_G，ρ_L——气相和液相的密度，kg/m^3。

Specchia 和 Baldi 采用下式计算 A_L

$$\frac{1}{A_L}=0.041\left(\frac{d_p\rho_L U_L}{\beta_L\mu_L}\right)^{0.87} \tag{7-480}$$

式中　β_L——以床层为基准的持液量，m^3/m^3。

松浦等得出如表 7-87 所示的 A_G 与 $(\lambda_e)_0/\lambda_L$ 的关系。

表 7-87　A_G 及 $(\lambda_e)_0/\lambda_L$

颗粒 d_p/mm	1.2	2.6	44.3
$(\lambda_e)_0/\lambda_L$	1.3	1.7	1.5
A_G	0.412	0.334	0.290

关于床层与器壁的给热系数，Specchia 和 Baldi 提出以下关联式

$$\frac{\alpha_t d_p}{\lambda_L}=0.057\left(\frac{d_p\rho_L U_L}{\beta_L\mu_L}\right)^{0.89}\left(\frac{c_{pL}\mu_L}{\lambda_L}\right)^{1/3} \tag{7-481}$$

7.5.4　鼓泡悬浮三相反应器

鼓泡悬浮三相反应器是依靠气流鼓泡或桨叶搅拌使固体颗粒悬浮的反应器，由于固体悬浮于液相呈浆态，故称之为浆态（Slurry）反应器。它有较高的传质和传热系数，适用于高黏度的非牛顿型流体的反应体系，常用在石油和化工生产中，例如不饱和油类的加氢；加氢裂解人造石油；烯烃的氧化等。

为了使催化剂颗粒在液相中处于悬浮状态，充分利用催化剂，搅拌悬浮反应器必须保持必要的转速。鼓泡悬浮反应器必须保持必要的表观气速。Zweitering 以颗粒在反应器底部停留不超过 1～2s 作为完全悬浮的基准，得出了搅拌悬浮反应器的最小转速 N_{min} 为

$$N_{min}=\frac{\beta d_p^{0.2}\mu_L^{0.1}g^{0.45}(\rho_p-\rho_L)^{0.45}\left(W/\rho_L\right)^{0.13}}{\rho_L^{0.55}d_I^{0.85}} \tag{7-482}$$

式中，d_I 为搅拌桨叶的直径，m；β 为常数，与反应器直径和桨叶直径之比（D_t/d_I）以及与桨叶型式有关。盘式透平搅拌桨在较小的转速下（与螺旋桨式相比）可实现催化剂颗粒的悬浮，是常用的搅拌桨型。Nienow 得出了盘式透平搅拌桨的 β 为

$$\beta=\left(\frac{D_t}{d_I}\right)^{1.33} \tag{7-483}$$

Conti 等指出，搅拌器与容器底面距离 H 对 N_{min} 有不连续的影响，此现象发生在 $\frac{H}{D_t}=0.22$ 处，当 $\frac{H}{D_t}<0.22$ 时，N_{min} 的值较低；$\frac{H}{D_t}>0.22$ 时，N_{min} 急剧升高。因此，工程上，$\frac{H}{D_t}=$

0.22 应小于 0.22，有利于颗粒的悬浮。

搅拌鼓泡悬浮反应器还存在一个允许的极限气速，如果气速超过了极限气速，搅拌器将为气体所包围，失去分散气体的作用，气流将从反应器中间垂直上升，对反应器底部的扰动较小，固体将会沉积在底部。此极限气速称之为泛速。Weidmann 等得出了如图 7-216 的泛速与转速的关系。随着转速增大，泛速也相应提高，但固体含量对泛速的影响不大。

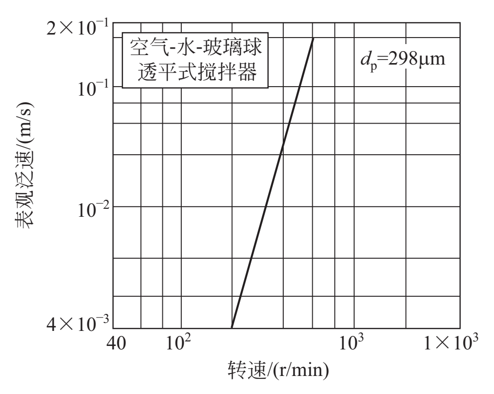


图 7-216　搅拌鼓泡悬浮反应器内表观泛速-转速关系

对于鼓泡悬浮反应器，Roy 等得出了在给定条件下能悬浮在液相中的最大固体含量：

当 $Re_G<500$ 时

$$W_{max}=6.8\times10^{-4}\frac{C_\mu}{\rho_L}Re_G N_B^{-0.23}\left(\frac{\varepsilon_G u_t}{U_G}\right)^{-0.18}\gamma^{-3.0} \tag{7-484}$$

当 $Re_G>600$ 时

$$W_{max}=0.107\frac{C_\mu}{\rho_L}Re_G^{0.2}N_B^{-0.23}\left(\frac{\varepsilon_G u_t}{U_G}\right)^{-0.18}\gamma^{-3.0} \tag{7-485}$$

式中，C_μ 为黏度校正系数；N_B 是修正气泡流动数；γ 为固体润湿系数；u_t 是 Stoke 终端沉降速度，m/s；Re_G 为以空塔气速为基准的雷诺数。它们的值分别为

$$C_\mu=2.32\times10^{-1}-0.1788\lg\mu_L+0.1026(\lg\mu_L)^2 \tag{7-486}$$

$$N_B=\frac{\sigma_L\varepsilon_G}{U_G\mu_L} \tag{7-487}$$

$$u_t=\frac{gd_p^2(\rho_p-\rho_L)}{18\mu_L} \tag{7-488}$$

$$Re_G=\frac{D_t U_G\rho_G}{\mu_g} \tag{7-489}$$

对于催化剂在反应器内的分布，可由下式确定

$$\varepsilon_s u_t+E_s\frac{d\varepsilon_s}{dz}=0 \tag{7-490}$$

$$\varepsilon_s=\varepsilon_{s0}\exp\left(-\frac{u_t L}{E_s}\right) \tag{7-491}$$

式中　ε_s——反应器高度 L 处的固体含量,%（体积）；

ε_{s0}——反应器高度 $L=0$ 处的固体含量,%（体积）；

E_s——悬浮反应器中的固体的轴向扩散系数，m^2/s。

Kojima 和 Asano 提出了 E_s 和 Pe_p 数的关系为

$$Pe_p=\frac{U_G D_t}{E_s}=6.4U_G(gD_t)^{-0.5} \tag{7-492}$$

Kato 等研究发现，催化剂沿高度的分布呈指数关系，此催化剂不均匀分布的影响尤以高 L/D_t

时更为显著。

关于鼓泡悬浮反应器的气体分布器的设计，与气液鼓泡反应器的相同。

(1) 反应器中气、液相间传质特性

Kürten 等研究了气液鼓泡反应器中加入固体催化剂粒子后固体粒子的作用，指出，如果要使气泡破碎，则粒子的动能至少必须等于冲击界面的表面能，即

$$\frac{\pi}{6}\frac{\rho_s}{2}d_p^3 u_B^2 = \sigma_L \frac{\pi}{4}d_p^2 \tag{7-493}$$

整理得

$$We = \frac{\rho_s d_p u_B^2}{\sigma_L} = 3 \tag{7-494}$$

式中，u_B 为气泡与粒子间的相对运动速度。上式说明，如果粒子能使气泡破裂，则 We 数必须大于 3。但对颗粒直径小于 0.1mm 的情况下，We 数基本是小于 3，即气泡不会被破碎。

Kürten 等还指出，粒子对气泡的凝聚有促进作用，因此固体含量的增加，会导致气含量和比表面的降低。在循环鼓泡反应器中，气泡群的浮升速度与悬浮物系的密度有如下关系

$$u_B = u_{B0}\left(\frac{\rho_{sus}}{\rho_L}\right)^2 \tag{7-495}$$

式中　u_B——悬浮物系中的气泡群上升速度，m/s；

u_{B0}——不含固体的气液系中的气泡群上升速度，m/s；

ρ_L——悬浮物系的密度，kg/m³；

ρ_{sus}——液体的密度，kg/m。

由于固体对浮升速度和比表面的影响相反，它们对传质特性具有相互抵消的作用，因此，固体对传质特性的影响较小。Chaudhair 和 Ramachandran 建议气液悬浮三相反应器的气液相间传质特性可按不含固体颗粒的气、液鼓泡反应器的常规进行计算。有关计算公式参见 7.2 节。

(2) 反应器中的液、固相间传质特性

液、固相间的接触面积 a_p 由悬浮液中固体含量 ε_s 和颗粒的直径 d_p 的关系确定

$$a_p = \frac{6\varepsilon_s}{d_p} \tag{7-496}$$

式中　ε_s——悬浮反应器中的固体含量分率。

对于搅拌悬浮三相反应器中液固相间传质系数，Boon-Long 等提出了如下计算式

$$\frac{k_s d_p}{D_L} = 0.46\left(\frac{2d_p\rho_L D_t \pi^2 N}{\mu_L}\right)^{0.283}\left(\frac{\rho_L^2 g d_p^3}{\mu_L^2}\right)^{0.173}\left(\frac{WV_L}{\rho_L d_p^3}\right)^{-0.011} \times\left(\frac{D_t}{d_p}\right)^{0.019}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.461} \tag{7-497}$$

式中　N——转速，r/s；

W——固体含量，kg/m³；

V_L——液体量，m³。

Levins Glastonbury 关联了搅拌悬浮反应器中液固相间的传质系数为

$$\frac{k_s d_p}{D_L} = 2 + 0.47\left(\frac{d_p^{4/3} e^{1/3}\rho_L}{\mu_L}\right)^{0.62}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.36}\left(\frac{d_I}{D_t}\right)^{0.17} \tag{7-498}$$

上式在液固密度相差不大的情况下适用。

Sano 和 Adachi 提出了搅拌和鼓泡悬浮反应器内的液固相间传质系数为

$$\frac{k_s d_p}{D_L \Psi}=2+0.4\left(\frac{d_p^4 e \rho_L^3}{\mu_L^3}\right)^{0.62}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{1/3} \tag{7-499}$$

对于鼓泡悬浮反应器，斋藤和小林等提出用下式估计液固相间的传质系数

$$\frac{k_s d_p}{D_L}=2+0.212\left(\frac{d_p^3(\rho_p-\rho_L)g}{\mu_L D_L}\right)^{1/3}\left(\frac{d_p U_G \rho_L}{\mu_L}\right)^{0.112} \tag{7-500}$$

（3）数学模型

在气液固悬浮反应器中，从气液界面向液相内的传递与从液相向固相界面上的传递和表面反应是三个串联步骤，因此，着眼组分 A 的反应速率（$-r_A$）（假定为一级反应）为

$$(-r_A)=k_{LA}a_L(c_{A,i}-c_{A,L})=k_{sa}a_s(c_{A,L}-c_{A,S})=k_c a_s \eta c_{A,S} \tag{7-501}$$

式中 a_L——单位膨胀浆液体积中的气、液界面积，m^2/m^3；

a_s——单位膨胀浆液体积中的液、固界面积，m^2/m^3；

k_c——反应速率常数，1/s；

k_{LA}——A 向液相内的传质系数，m/s；

k_{sa}——A 固相表面的传质系数，m/s；

η——催化剂的有效系数。

下标 i、L 和 S 分别表示在气液相界面，液相和固相表面之值。

假设气泡和固体颗粒均为圆球状，其直径分别为 d_b 和 d_p，则

$$a_L=\frac{6\varepsilon_G}{d_b} \tag{7-502}$$

$$a_S=\frac{6m_c}{\rho_p d_p} \tag{7-503}$$

如用总括速度常数 k_0 表示为

$$(-r_A)=k_0 a_s c_{A,i} \tag{7-504}$$

7.5.5 气-液-固三相流化床

在气-液-固三相流化床反应器中，当流体（气体和/或液体）流速增加，使固体颗粒所受的曳力与其有效重量相平衡时，床层处于临界流化状态，随着气速和/或液速进一步增大，床层处于膨胀流化状态，直到气速或液速达到或超过气液介质中的颗粒终端速度，操作处于输送状态。

在气-液-固三相体系中，操作方式可因连续相的不同，相对流动方向的不同及连续或间歇操作的不同而变化，如气体是连续相时，液体和固体可以是连续的或间歇的，气体和液体可以是并流向上，逆流或错流运动，固相也可以向上或向下运动，但作为非连续相的固体颗粒，在床层中是处于悬浮状态。

（1）流型

三相流化床中的流动型态不仅与床径密切有关，而且与颗粒特性和气液流速和方向有关，三相流化床中的气泡流动行为可以划分为四种流动型态，即湍流区（气泡聚并区），安静鼓泡区（气泡分散区），节涌区和过渡区，图 7-217 为气-液-固并流向上流化床的流型图。在低气速下，液体为连续相，在高气速下，气体为连续相。在湍流区，气泡倾向于聚并，气泡尺寸和速

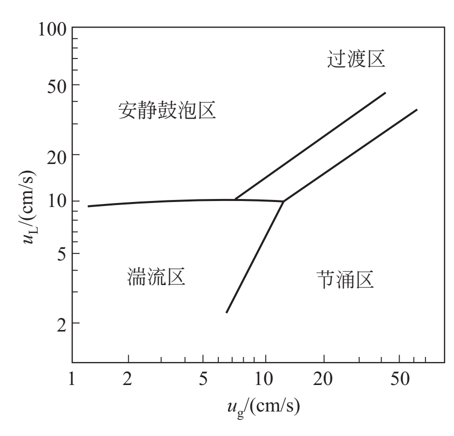


图 7-217　并流向上三相流化床的流型

度都较大，且分布较宽。聚并的气泡在近床中心处高速上升，并引起激烈的搅拌。在安静鼓泡区，气泡不发生气泡聚并现象，气泡尺寸小而均匀。在小直径床中，气泡易聚并长大形成节涌流。

(2) 气相、液相及固相含率

相含率是三相流化床的重要传递特性之一，以床层体积为基准的相含率应满足下列关系

$$\varepsilon_g+\varepsilon_l+\varepsilon_s=1 \tag{7-505}$$

式中　ε_g——气相所占的体积分数；

ε_s——固相所占的体积分数；

ε_l——液相所占的体积分数。

其中固相含率，可以从床层膨胀高度求取

$$\varepsilon_s=1-\varepsilon=\frac{W_s}{\rho_s AH} \tag{7-506}$$

液相含率

$$(\varepsilon_l)_{U_g=0}-\varepsilon_l=0.0025\left(F_{rL}\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{0.149}\left(F_{rg}\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)^{0.161}\left(Re_L Re_g\right)^{0.259} \tag{7-507}$$

$$(\varepsilon_l)_{U_g=0}=0.409\left(F_{rL}\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{0.193}Re_L^{0.074} \tag{7-508}$$

式中　$F_{rg}=U_g^2/d_p g, F_{rL}=U_g^2/(d_p g), Re_g=d_p U_g\rho_g/\mu_g, Re_L=d_p U_L\rho_L/\mu_L$

气相含率

$$\varepsilon_g=1-\varepsilon_L-\varepsilon_s=1-\varepsilon_L-\frac{W_s}{\rho_s AH} \tag{7-509}$$

$$\frac{H}{H_0}-\left(\frac{H}{H_0}\right)_{U_g=0}=0.026\left(F_{rL}\frac{\rho_s}{\rho_L}\right)^{0.178}\left(F_{rg}\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)^{0.345}\left(Re_g Re_L\right)^{0.252} \tag{7-510}$$

$$\left(\frac{H}{H_0}\right)_{U_g=0}=1.80\left(F_{rL}\frac{\rho_s}{\rho_L}\right)^{0.202}Re^{-0.012} \tag{7-511}$$

式中　H_0——未流化时床层高度，m。

在气速接近零时，床层为液-固流化床，床层空隙率遵从 Richardson-Zaki 公式

$$\varepsilon=\left(\frac{U_L}{U_i}\right)^{1/n} \tag{7-512}$$

(3) 压力降

床层压力降与床层内各相含率密切相关，在稳定条件下，纵向床层压力降可直接由下式求出

$$\frac{dp}{dZ}=(\varepsilon_s\rho_s+\varepsilon_l\rho_l+\varepsilon_g\rho_g)g\approx(\varepsilon_s\rho_s+\varepsilon_l\rho_l)g \tag{7-513}$$

虽然上式忽略了床壁面的摩擦曳力和气、液流的加速项，但该式仍有很高的精确度（>95%），且适用于逆流流化床系统。

对于液-固流化体系

$$\frac{dp}{dZ}=\rho_g g+(1-\varepsilon_1)(\rho_s-\rho_1)g \quad (7\text{-}514)$$

式中　ρ_g——气体的密度，kg/m^3；

ρ_s——固体的密度，kg/m^3；

ρ_1——液体的密度，kg/m^3。

（4）流型与流化速度

三相流化床中的气泡流动行为可划分为三种流动形态，即气泡聚并区，气泡分散区和节涌区。

与气-固流化床一样，三相流化床中也存在初始流化速度，但由于液体浮力的作用，对于小（或轻）颗粒，大（或重）颗粒和混合颗粒体系，其初始流化现象有很大的变化。

在固体颗粒流化时，其流动速度必须大于其沉降速度，为此，气体流速必须超过某一最小流速，才能使颗粒流化，这个最小气速称为临界气速，对于低黏度液体（$\mu_1<6cP$）

$$U_{cg}=4.3(0.197d_R)^n U_{0g}e^{-0.1C_s} \quad (C_s<10\%)$$

$$U_{cg}=1.25(0.197d_R)^n U_{0g}e^{-0.3C_s} \quad (C_s>10\%) \quad (7\text{-}515)$$

式中　C_s——固体与液体的质量比；

n——常数；

d_R——反应器直径，cm。

n 的大小与固体粒度有关，$d_p<100\mu m$ 时，$n=0.2$；$d_p>200\mu m$ 时，$n=0.5$。

$$U_{0g}+3.687U_{0g}L_0=\Phi \quad (U_{0g}<6.7cm/s)$$

$$U_{0g}+5.378U_{0g}^{0.18}L_0=\Phi \quad (6.7<U_{0g}<21.34cm/s) \quad (7\text{-}516)$$

$$\Phi=2g(\rho_s-\rho_1)[2d_p3\rho_1+C_sL_0100^{(\rho_s-\rho_1C_s/100)}]$$

三相流化床中的流体力学行为很复杂，反映出各相之间的复杂的相互作用关系，根据物理现象可定义出三个特定区域：分布器区，流化床主体区和自由空间区。

分布器区：指紧靠气液分布器上方的区域，该区中可能有气体射流，初始气泡产生直至形成最终气泡形状。该区内流体力学行为与分布器设计和液-固介质的物性有直接关系。

流化床主体区：是三相流化床的主要部分，其流体力学特性与操作条件密切有关，该区内各传递特性变化较小。

自由空间区：主要包括了从流化速度内夹带出来的颗粒。

一个普遍化的最小液体流化速度经验关联式

$$U_{lmf}=1-376U_g^{0.327}\mu_l^{0.227}d_e^{0.213}(\rho_s-\rho_1)^{-0.423}$$

$$U_{lmf0}=33.7^2+0.408Ar-33.7 \quad (7\text{-}517)$$

式中　d_e——颗粒的等效直径，m。

（5）传质

许多研究表明：对于气-液-固三相流化床，固体颗粒会使降低气液界面，但同时使气泡浮升速度加快。因此，固体颗粒一方面降低气-液界面使传质系数 $k_{10}a_1$ 减小，另一方面气泡浮升速度加快又使 $k_{10}a_1$ 增大，它们两者是相互抵消的。许多研究者的研究表明，固体颗粒的存在并不明显影响气-液传质系数，所以，气-液-固三相流化床的气-液传质特性可按不含固体颗粒的气-液鼓泡反应器传质系数近似计算。

在气-液-固三相流化床中，传质发生在气-液界面和/或液-固界面，传质速率的大小与总传质系数，相界面积和浓度差等三个参量有关。在三相流化床中，传质系数和气-液相界面积均与流体力学行为密切相关。气-液传质时常常可以忽略气体一侧的传质阻力，因而总传质系数就可简化为液体一侧的传质系数。气-液传质与体系的气泡流动型态有很大关系。气泡直径的增大可使传质系数增大，但气泡直径对相界面积的作用则相反。颗粒尺寸对相界面积有很大的影响，对传质系数中等程度的影响。

对于小颗粒（$d_p<1mm$）的体系，可采用 Nguyen-Tien 的关联式：

$$k_l a=0.39\left(1-\frac{\Psi_s}{0.58}\right)U_g^{0.67} \qquad 0.05mm\leqslant d_p\leqslant 1mm \tag{7-518}$$

$$\Psi_s=\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l+\varepsilon_s} \tag{7-519}$$

对于大颗粒（$d_p>1mm$）的体系，可采用 Chang 等的关联式：

$$k_l a=1597U_g^{0.68}U_l^{0.63}d_p^{1.21} \tag{7-520}$$

$$a=2.08\times10^5U_g^{0.35}U_l^{0.85}d_p^{0.88} \tag{7-521}$$

液-固传质系数的关联式：

$$Sh=2+0.52\left(e^{1/3}d_p^{4/3}/v_l\right)^{0.59}Sc^{1/3} \tag{7-522}$$

式中，e 是单位质量液体所消耗的能量，该式适用范围为：$1<e^{1/3}d_p^{4/3}/v_l<10^4$，其中 $6.0<Re_l<2500$，$0<Re_g<120$，$8500<Ar<2.3\times10^7$，$860<Sc<19900$。

（6）传热

对于气-液-固三相流化床中的气液传质而言，气体一侧的传质阻力一般可以忽略，因此使总传质系数简化为液体一侧的体积传质系数。颗粒尺寸对气-液相界面积有显著影响，但对气-液传质系数影响很小。气泡尺寸增加时，气-液传质系数增加但气液相界面积减小。对于液-固传质而言，三相流化床中的液-固传质系数与表观液速无关。液-固传质系数随气速增加而增加，且在低气速和较宽的粒径范围内与颗粒尺寸无关。

对于气-液-固三相流化床中的传热特性，主要针对壁面—床层和目前已做了一定程度的研究。

7.6 沸腾床反应器

7.6.1 概述

目前全球渣油加氢处理/加氢裂化加工能力约为 1.54 亿吨/年，其中 75%为固定床加氢处理装置，25%为沸腾床加氢裂化装置。固定床加氢处理装置主要用于渣油催化裂化原料油的加氢预处理，虽然转化率可以达到 35%～45%，但由于要兼顾脱硫、脱残炭、脱金属和使芳烃饱和的需要，所以一般转化率只有 15%～20%。此外，固定床加氢处理装置还有两大缺陷：a. 只能加工金属质量分数小于 200×10^{-6} 的渣油，也很难将高硫渣油的含硫质量分数降至 $(100\sim200)\times10^{-6}$（催化裂化装置需要生产含硫质量分数小于 10×10^{-6} 的清洁汽油组分）；b. 催化剂用量很大，空速很低，投资较大，所以工业应用的局限性很大。渣油沸腾床加氢裂化的优点是可加工高硫、高残炭、高金属含量劣质渣油，一般转化率可以达到 55%～70%，有的可以达到 80%，脱硫率可以达到 60%～85%；缺点是装置投资大，操作技术复杂。沸腾床加氢裂化技术的问题除装置投资大、操作技术复杂外，就是渣油转化率不高，仍会产生

25%～45%燃料油（未转化渣油），渣油没有得到高效清洁利用。

国外，1968 年沸腾床加氢工艺实现了工业化。沸腾床是原料和氢气自反应器下部向上流动，借助液体流速将粒状催化剂保持沸腾状态膨胀到一定高度，使进料、氢气和催化剂达到充分接触，反应产物上逸与催化剂分离而流出反应器。为了保持一定的液体线速度，采用液体循环泵使流体在反应器系统循环，催化剂在运转过程中可随时加入和排出。固定床和沸腾床工艺的主要特点见表 7-88。

表 7-88　固定床和沸腾床工艺的主要特点

工艺过程	ARHT 常渣处理	VRDS 减渣脱硫	VRHC 沸腾床
操作压力/MPa	12～16	15～18	15～18
空速(V)/h^{-1}	0.3～0.4	0.2～0.3	0.2～0.6
反应温度/℃	370～420	370～420	400～450
化学耗氢量(质量分数)/%	1.0～1.4	1.3～1.7	1.6～2.8
脱硫率(质量分数)/%	85～95	80～90	60～80
重油转化率(质量分数)/%	15～30	15～30	60～90
催化剂耗量(质量分数)/%	0.03～0.05	0.05～0.07	0.08～0.12
催化剂费用/($/t 原料)	2～3	3～5	4～7
反应器中催化剂浓度/(kg/m^3)	800～1100	800～1100	400～600
对原料中杂质要求：			
残炭(质量分数)/%	＜20	＜20	＜40
金属($\times 10^{-6}$)	＜200～400	＜200～400	＜800
投资/($/t 产品)	50～70	75～95	800～100
加工费(不含氢气)/($/t)	15～18	18～23	20～25

注：所列数据是一般控制范围。

由于沸腾床脱硫效率不高，故在制取低硫燃料油时未能显示出什么优点。而作为深度裂解操作制取轻质产品时，则由于未转化尾油中含硫及残炭值很高，难以很好利用。深度裂解时，易造成反应器结焦，有时必需将其中的高分子物“生焦前驱体”脱除后方可进行循环深度裂解，因此工业上应用时多在转化率低于 65%的情况下操作。然而即便在 65%转化率下操作时，未转化尾油中的残炭值也较高，一般在 20%以上。当作为焦化原料时，则其产焦量将接近 40%，液体产率只 50%左右，使过程不够经济。由于未转化尾油中含硫量一般为 1.5%，导致焦化装置产的焦炭中含硫量也偏高（一般可达 2.5%～3.0%）。故利用沸腾床工艺提供下游深度加工的原料也不很理想。然而，20 世纪 80 年代重油催化裂化实现了工业化，到 1984 年 HOC、RCC、RFCC 等工艺相继建成了 4 套工业装置。利用沸腾床加氢的＞343℃常渣与加氢脱硫的蜡油馏分混合后，可符合重油催化裂化的原料要求。采用这种方法可以避免生成大量含硫焦炭，同时液体收率和产值也较高，经济性较好。因此沸腾床工艺的加氢尾油有了较好的利用途径。

由于世界上劣质含硫重质原油的量有增长的趋势，而沸腾床工艺在处理劣质渣油方面有其优越性，因之也促使这项技术得到应用。另外，经过多年生产实践及科研开发，无论从技术上还是经济上沸腾床工艺也有了很多改进。例如反应器中的气液分配和催化剂料面控制，催化剂的加排技术，循环氢的低压提纯等，使该技术的操作成熟性、安全性及经济性有了明显的提高。

总之，因渣油沸腾床反应器采用上流式反应器结构，催化剂床层处于运动状态，不存在杂质堵塞床层问题，避免了床层压降的增大；反应器内部基本处于等温状态，不会产生局部过

热；催化剂可随时在线添加和移出。这些特点使渣油沸腾床加氢裂化技术可以加工更加劣质的原料，如加工金属含量在 200～800μg/g 范围内的渣油馏分，转化率可达到 45%～85%。因此，该技术能够处理固定床渣油加氢工艺难处理的各种重质原油的渣油、油砂沥青油、页岩油甚至溶剂精制煤浆等原料，从而扩宽了加工原料的范围，增强了劣质原油加工的适应性。

7.6.2 沸腾床反应器结构

沸腾床加氢技术由美国烃研究公司（HRI）在 20 世纪 50 年代末开发。HRI 开发出的 H-Oil 工艺是为克服固定床反应器在深度加工渣油时所遇到的一系列困难。其中符号“H”只是为了说明 H-Oil 工艺是一个加氢过程。1964 年第一套 H-Oil 工艺示范装置在美国城市服务公司的查尔斯湖炼油厂建成并投入运行；1968 年，美国路易斯安那炼油厂建成，而第一套 H-Oil 工艺商业装置（单级）则建在科威特国家石油公司的 Shuaiba 炼油厂。1984 年，美国 HRI 对位于路易斯安那的 Motiva（当时为 Texaco）Convent 炼油厂发放 H-Oil 工艺二级装置技术许可。1994 年 10 月，法国 IFP 获得 HRI 的 H-Oil 和 T-Star 沸腾床加氢技术权利。

LC-Fining 技术属于 HRI 工艺中的一个分支。“LC”的意思是指鲁姆斯公司（Lummus Corporation），该公司是 LC-Fining 工艺的开发者。1984 年，第一套商用 LC-Fining 装置在英国石油公司（BP）和美国的德克萨斯城炼油厂投入运行。其中，英国石油公司的 LC-Fining 装置首先使用三级沸腾床技术。

目前国外沸腾床加氢裂化工艺有 H-Oil 和 LC-Fining 两种工艺，其反应器结构基本相同，见图 7-218。反应器的技术核心包括流体分布系统、分离循环系统和催化剂的在线加排系统。其中流体分布系统主要包括流体预分配器和分布盘，它可使气液流体均匀进入反应器的催化剂床层；而分离循环系统主要由降液口、降液管和循环泵构成；在线加排系统主要用于新鲜催化剂的在线加入和失活催化剂的在线排出。这两种工艺的主要区别在于 H-Oil 技术使用外置的高压循环泵，为外循环操作方式；而 LC-Fining 技术将循环泵内置反应器底部，为内循环操作方式。

以 H-Oil 专利为例，反应器结构与操作说明如下。

催化剂床 14 由泡罩型塔板 16 支撑，流体通过泡罩 18 向上流动进入催化剂床。在加氢处理过程中，催化剂床处于膨胀或沸腾状态，膨胀比在 10%～300%之间。在操作中固体仅处于床层膨胀段，在沸腾床顶部催化剂与液体分离，其中液位高度为 19，高出催化剂床面一定距离。

循环管 20 的顶部为漏斗形下降口 22，漏斗形设计有助于气液分离。因为漏斗形结构有利于引导向上流动的气液两相稳定流过催化剂床层顶部的液体层，更好地实现气液分离。

催化剂通过阀 32 排放到催化剂罐 34 中，气相挥发性组分通过罐顶部的放空管 56 排出，催化剂和液体混合物积累到一定数量后通过阀 58 排出。

7.6.3 沸腾床渣油加氢工艺

7.6.3.1 H-Oil 工艺

H-Oil 沸腾床工艺可以在很宽范围的转化率条件下运行，特别适合于加工金属和残炭含量都很高的重质减压渣油。H-Oil 工艺的另一个主要优点是在运行周期内，所得产品可以保持恒定的特性。由于 H-Oil 反应器具有类似搅拌反应器的独特优点，其内催化剂可处于很好的流化状态，当改变原料的进料量或改变操作目标时，使用单级或两级沸腾床工艺就可以解决反应的放热或原料中含有固体等问题，即工艺的操作弹性很大。图 7-219 给出了一个典型的 H-Oil 工艺流程图。

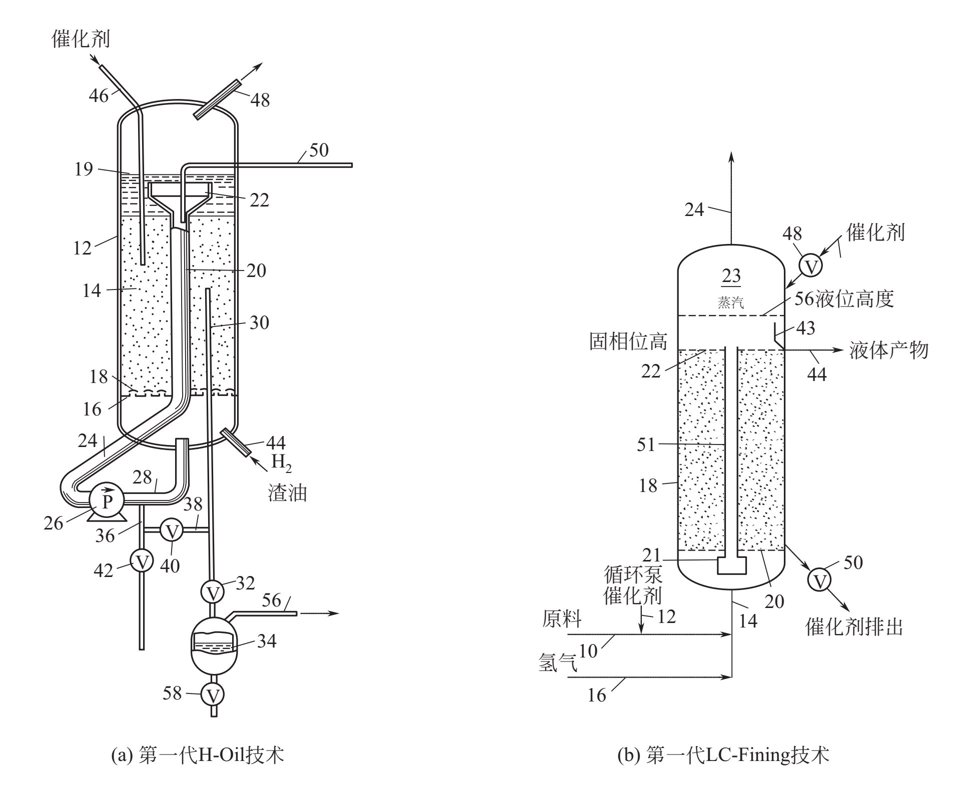


图 7-218 第一代沸腾床反应器技术

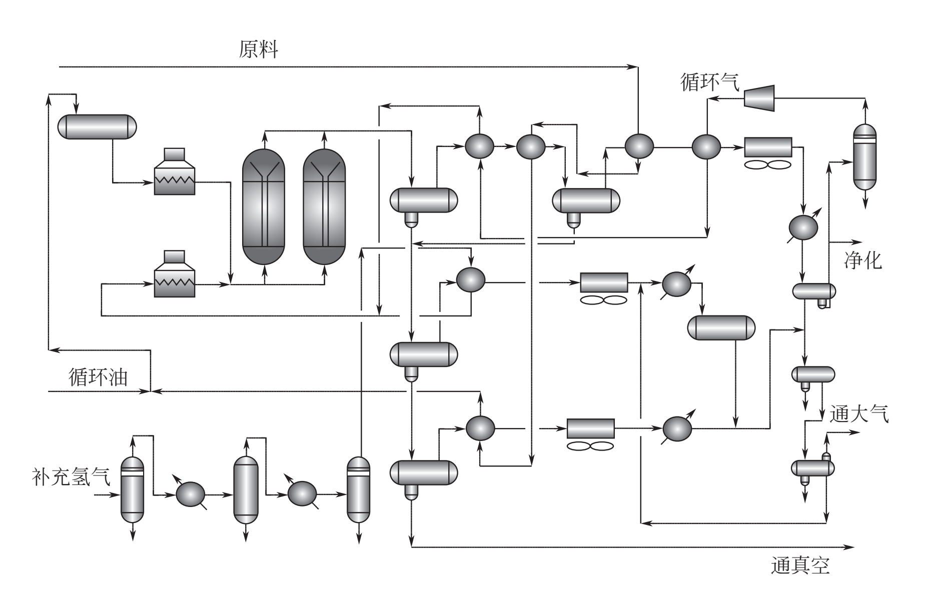


图 7-219 典型的 H-Oil 工艺流程

20 世纪 80 年代起 H-Oil 进入第二代沸腾床技术阶段，主要体现在工艺配置、机械设计、过程自动化控制和催化剂活性方面的改进。改进后的 H-Oil 沸腾床工艺使炼油厂能够处理更多的原料，在脱硫、脱金属和残炭转化方面达到前所未有的水平。

7.6.3.2 T-Star 工艺

T-Star（Texaco Strategic Total Activity Retention）工艺是 H-Oil 工艺技术的进一步发

展，属于另一种沸腾床加氢技术。T-Star 工艺装置的总转化率一般维持在 20%～60%，特别是对加氢脱硫过程，转化率可达 93%～99%。T-Star 工艺装置可用作催化裂化装置（FCCU）的预处理器，也可用作减压瓦斯油（VGO）的裂化器。适用于 H-Oil 工艺的催化剂也适用于 T-Star 工艺。为改进从 H-Oil 工艺装置中获得的馏分油质量，如原始馏分油、FCCU 中的重循环瓦斯油或轻循环瓦斯油及焦化器中的瓦斯油，可以将一个 T-Star 反应器与一个 H-Oil 反应器串联使用。在温和的加氢裂化模式下，T-Star 技术的转化率最高可达 60%（体积分数）。T-Star 工艺的一个优点是所用催化剂对原料中的硫含量和氮含量不敏感，且能够获得稳定的转化率、产品产量及产品质量。这是因为反应器内催化剂的置换过程是在线完成的。加拿大 Husky 石油公司与法国石油研究院（IFP）曾联合投资建成一套工业规模的 T-Star 工艺及 H-Oil 工艺示范装置。

7.6.3.3 LC-Fining 工艺

由美国鲁姆斯（ABB Lummus Crest）公司开发的 LC-Fining 技术属于 HRI 工艺中的一个分支。1984 年，第一套商用 LC-Fining 装置在英国石油公司（BP）和美国的德克萨斯城炼油厂投入运行。其中，英国石油公司的 LC-Fining 装置首先使用三级沸腾床技术。"LC"的意思是指鲁姆斯公司（Lummus Corporation），该公司是 LC-Fining 工艺的开发者。

近年来，为了提高整套装置的工作性能，H-Oil 工艺和 LC-Fining 工艺均引进了下一代沸腾床工艺技术，该技术是凭借在多级装置中实现级间分离操作，以保证给最后一级反应器内的反应动力学带来积极影响。通过对现有的工艺装置进行改进可加入级间分离操作，这样可以在原有转化率的基础上获得更高的转化率和更高的产量。图 7-220 给出了级间分离操作的简化示意图。

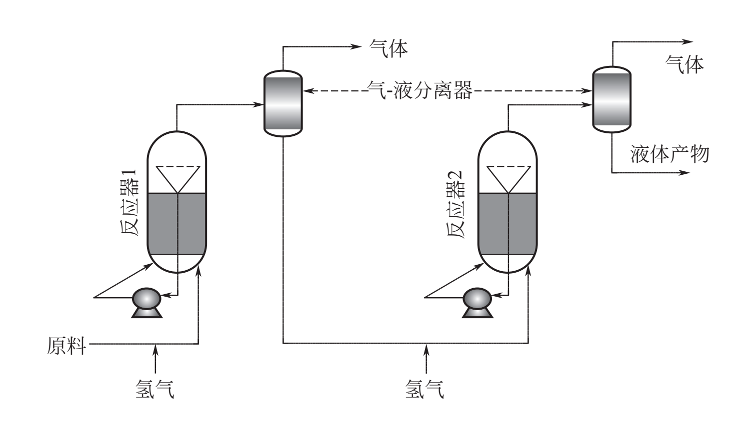


图 7-220 沸腾床工艺中的级间分离示意

三种沸腾床技术（H-Oil、LC-Fining 和 T-Star）的工艺条件比较见表 7-89。

LC-Fining 沸腾床技术可用于常压和减压渣油脱硫、脱金属和降低残炭。该工艺技术操作周期长，特别适用于加工重质渣油、沥青和减压渣油。LC-Fining 工艺的优点一般有：投资少、生产费用低而且可获得更多的轻馏分油。此工艺可生产出各种高质量馏分油，其渣油产品可用作燃料油、合成原油及渣油催化裂化装置、焦化、减黏裂化和溶剂脱沥青装置的原料。LC-Fining 工艺的脱硫率为 60%～90%，脱金属率为 50%～98%，脱残炭率为 35%～80%。

表 7-89　H-Oil、LC-Fining 和 T-Star 工艺的比较

参数	H-Oil	LC-Fining		T-Star	
授权商	Axen(HRI/IFP)	ABB Lummus Amoco oil(BP)		Chevron	
温度/℃	415～440	385～450		300～550	
压力/MPa	16.8～20.7	7.0～18.9		8.0～11.0	
空速/h^{-1}	0.4～1.3	—		—	
催化剂更新率/(kg/t 原料)	0.3～2.0	—		—	
生产能力/(万桶/日)	3.4			3.5	
氢耗/(ft^3/bbl)②	1410	1350		650	
转化率/%	45～90	40～97		20～85	
脱硫率/%	55～92	60～90		93～99	
脱金属率/%	65～90	50～98		—	
产品收率(质量分数)/%				C_1～$C_5$①	10.74
C_1～C_4	3.5	C_4	2.35	C_6～182℃①	14.6
C_4～204℃	17.6	C_5～177℃	12.6	182～343℃①	35.68
204～371℃	22.1	177～371℃	30.6	343～380℃①	3.01
371～565℃	34	371～550℃	21.5	380～566℃①	23.72
＞565℃	22.8	＞550℃	32.9	＞566℃①	11.63

① 收率来自脱沥青油加氢裂化装置。

② 1 立方米（m^3）=1000 升（liter）=35.315 立方英尺（ft^3）=6.29 桶（bbl）。

7.6.4　流体力学

7.6.4.1　气泡特性

（1）单个气泡的上升特性

单个气泡的形状和上升特性主要取决于气泡尺寸及其所在体系的性质。图 7-221 给出了由 Eötvös 数（*Eö*）、Morton 数（*M*）和 Reynolds 数（*Re*）等三个无量纲准数表示的气泡上升特性图。对空气-水体系，$M=2.63\times10^{-11}$，$\lg(M)=-10.6$，当气泡尺寸从 4（对应 $Eö=2.2$）增加到 20mm（对应 $Eö=54.4$）时，气泡的形状从“摇摆”形过渡为“球冠”形。借助于计算流体力学方法，Krishna 和 Van Baten 发现气泡在水中上升时的动态变化特征极为丰富，如图 7-222 所示。其中，4～5mm 的气泡表现出曲折的运动轨迹；7mm 的气泡在上升过程中会左右摆动；9mm 气泡的运动行为有些像水母；12mm 的气泡会像一只鸟一样拍打自己的“翅膀”；20mm 的气泡则呈现出球冠形且有竖直的上升轨迹。

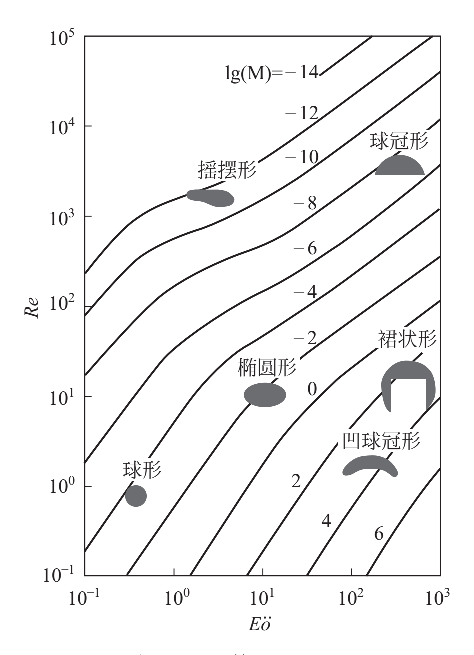


图 7-221　气泡在液体中上升的形状分区

一般来说，由于“壁效应”的存在，单个气泡的上升速度会受到气泡尺寸的影响。壁效应的大小取决于气泡直径与反应器直径的比值 d_b/D_T。当反应器直径足够大时，气泡不会受到壁效应的影响，此时的气泡上升速度可由 Mendelson 关联式合理、准确地描述：

$$V_b^0=\sqrt{\frac{2\sigma_L}{\rho_L d_b}+\frac{gd_b}{2}} \qquad (7\text{-}523)$$

式中，上标 0 是单一、孤立气泡的上升速度。当 $Eö>40$ 时，Mendelson 方程式可简化为

经典的 Davies-Taylor 关系式。

$$V_b^0=\sqrt{\frac{gd_b}{2}}=0.71\sqrt{gd_b} \tag{7-524}$$

上式成立的前提条件是 $d_b/D_T<0.125$，用此式描述的气泡上升速度不依赖于液体或气体的物理性质。当 $d_b/D_T>0.125$ 时，Collins 将一个尺度修正因子 SF 引入至 Davies-Taylor 关系式。

$$V_b^0=0.71\sqrt{gd_b}(SF) \tag{7-525}$$

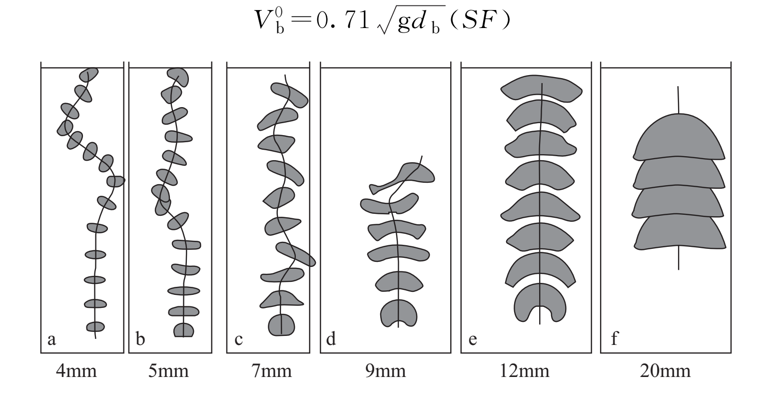


图 7-222　4～20mm 气泡上升轨迹的二维 VOF 模拟结果

Collins 认为，该尺度修正因子可由以下关系式经验确定。

$$SF=\begin{cases}1,\text{当}\dfrac{d_b}{D_T}<0.125\\ 1.13\exp\left(-\dfrac{d_b}{D_T}\right),\text{当}\ 0.125<\dfrac{d_b}{D_T}<0.6\\ 0.496\sqrt{\dfrac{D_T}{d_b}},\text{当}\dfrac{d_b}{D_T}>0.6\end{cases} \tag{7-526}$$

其中，$d_b/D_T>0.6$ 的条件对应栓塞流这一特殊情况，此时，气泡上升速度与气泡直径无关，如下式

$$V_b^0=0.35\sqrt{gD_T} \tag{7-527}$$

为了能够直观地理解壁效应，Krishna 在图 7-223 中比较了 21mm 气泡在充满水的，直

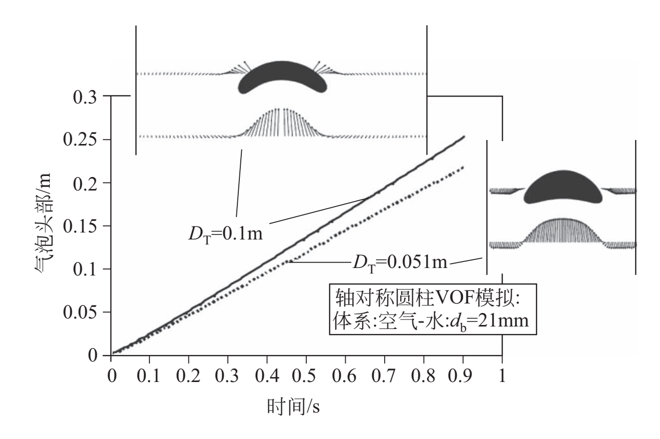


图 7-223　21mm 气泡在 0.051m 和 0.1m 直径反应器内上升轨迹的 VOF 模拟结果

径分别为 0.1m 和 0.051m 反应器内上升时沿 z 方向形状变化的 VOF 模拟结果。可以看出，在直径更大的 0.1m 反应器内，气泡的上升速度更快一些，这是由于反应器器壁对气泡具有抑制作用。从小插图中可以看到两种模拟情况下的液体速度分布。与 0.051m 直径的反应器相比，21mm 气泡在 0.1m 直径反应器内的形状更扁平，受器壁的影响更小。换句话说，反应器的直径越小，气泡与液体之间的曳力越大，这是由于气泡附近液体的下降速度在小直径反应器内更大。对 0.1m 直径的反应器，Krishna 还测量了气泡在黏度较大的液压油（黏度是水的 75 倍）中的上升速度，研究结果进一步证实了气泡上升速度与液体的物理性质无关。

（2）两个气泡的运动特性

在尝试理解气泡群的运动行为之前，首先考察两个气泡之间的相互作用。图 7-224 显示了两个气泡在水中上升时所拍摄录像的回放图片。其中，图 7-224(a) 中的两个气泡大小均为 47mm，两气泡初始位置位于同一水平面内，水平距离为 0.12m。可以看到，两气泡的上升速度相互不受影响。但是，当这两个 47mm 气泡的初始位置稍有不同（竖直方向上分开 0.07m）时，尾随气泡很快就会被吸入至领先气泡的尾涡中，且在被吸入的过程中，尾随气泡会经历一个加速上升过程，如图 7-224(b) 所示。图 7-224(c) 则显示了另一种实验情况的实验结果，所用的两气泡直径分别为 40mm 和 50mm，实验时保证它们的初始位置水平对齐。正如所料，50mm 气泡上升得更快一些，且会在两气泡发生聚并前加速 40mm 的气泡。需要注意的是，尾随气泡在发生聚并前会与领先气泡在竖直方向上对齐。

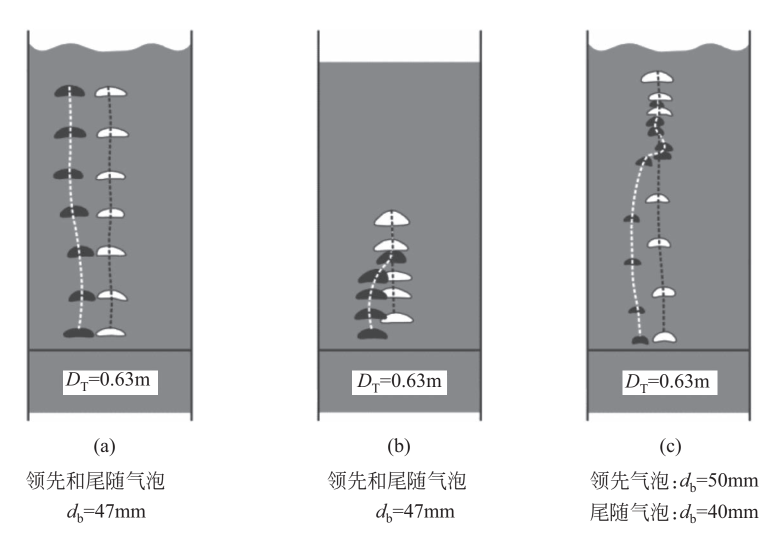


图 7-224　两个大气泡在水中的上升轨迹

为了定量研究尾随气泡的加速效应，Krishna 采用实验方法与计算流体力学模拟技术考察了两个尺寸相同（d_b＝31mm）、被竖直分开的气泡在 0.051m 直径反应器内的运动情况。图 7-225给出了与实验条件对应的 VOF 模拟结果。可以清楚地看到，当尾随气泡逐步接近领先气泡时，加速效应也逐渐增加。

（3）气泡群的运动行为

首先考虑均匀流型，在该操作条件下，可观察到一群“小”气泡，通常尺寸约小于 5mm。从图 7-226 可以看出，尺寸在此范围内的单一小气泡存在横向运动。由于每个气泡的横向运动都会影响到相邻气泡，一群这样的小气泡表现出来的行为将会很有趣。群中的每个气泡倾向于“避开”其它气泡，这种“逃避”也可理解成气泡上升速度的相互“阻碍”。文献中的 Richard-

son-Zaki 关系式描述了这种小气泡之间相互受到阻碍的速度表达式。

$$V_{\mathrm{b,small}}=V_{\mathrm{b}}^{0}(1-\varepsilon)^{n-1} \tag{7-528}$$

式中，对有限气含率 ε 的气泡而言，小气泡群速度 $V_{\mathrm{b,small}}$ 可通过“修正”单个气泡上升速度 V_{b}^{0} 获得。指数 n 被称作是 Richardson-Zaki 指数，当考察体系是水-空气时，该指数约为 2。

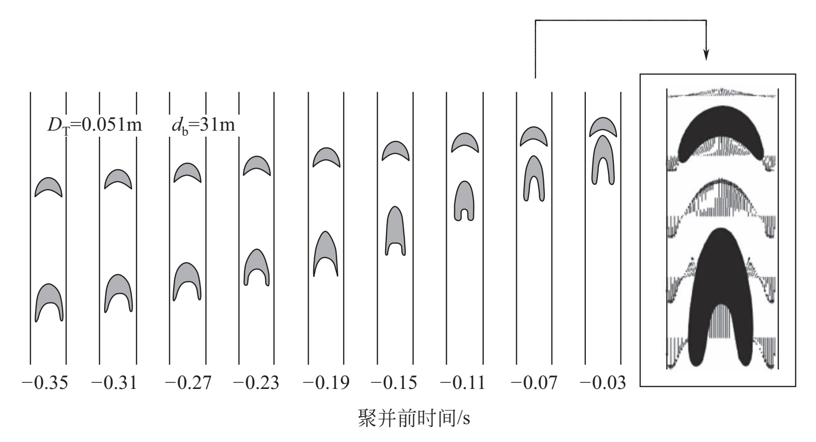


图 7-225　两个 31mm 气泡在水中沿直线方向上升时的 VOF 模拟结果

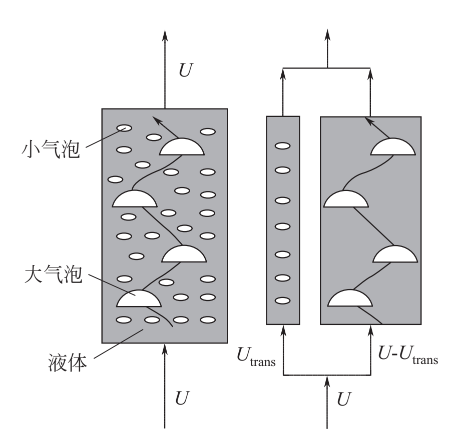


图 7-226　鼓泡塔处于湍流操作时的三相模型

对于非均匀流型，先考虑由 Krishna 和 Ellenberger 提出的针对湍流流体力学的一个简化模型，如图 7-226 所示。假设分散的气泡只有两类组成：小气泡和大气泡；同时假定气体通过小气泡群的表观速度等于流型过渡点的转变速度 U_{trans}，而其余进入到塔内的气体全部以大气泡的形式通过床层。当鼓泡塔在湍流流型下处于稳态操作时，每一个“大”气泡都是一个“尾随”气泡，这是因为在每一个“大”气泡的前面均存在另外一个气泡。此时，“大”气泡群速度可由下式表示。

$$V_{\mathrm{b,large}}=0.71\sqrt{gd_{\mathrm{b}}}(SF)(AF) \tag{7-529}$$

根据 Krishna 和 Ellenberger 的报道，大气泡的直径可由下式计算。

$$d_{\mathrm{b}}=0.069(U-U_{\mathrm{trans}})^{0.376} \tag{7-530}$$

对低黏度或高黏度液体，加速因子 AF 可表示如下。

$$\begin{cases}AF=2.73+4.505(U-U_{\mathrm{trans}}) & \text{(低黏度液体)}\\ AF=2.25+4.090(U-U_{\mathrm{trans}}) & \text{(高黏度液体)}\end{cases} \tag{7-531}$$

Letzel 等在之后的研究中发现，高压容易使大气泡变得不够稳定。为了解释这个现象，作者进一步将气体密度修正因子 DF 引入至方程式(7-529) 中，得到：

$$V_{\mathrm{b,large}}=0.71\sqrt{gd_{\mathrm{b}}}(SF)(AF)(DF) \tag{7-532}$$

对常压下的空气而言，密度修正因子取值为 1；对于系统存在一定压力的气体，若气体密度为ρ_{G}，则密度修正因子可通过下式计算。

$$DF=\sqrt{\frac{1.29}{\rho_{\mathrm{G}}}} \tag{7-533}$$

对浆态鼓泡塔内进行的烃类费托合成反应，操作压力约为3.0MPa，此压力下的合成气密度为$7kg/m^3$，在这种操作条件下，大气泡的上升速度只有冷模实验中在常压下操作且将空气作为气相的大气泡速度的0.43倍。

7.6.4.2　液相流动特性

（1）液体速度分布

当反应器处于湍流的操作条件时，大气泡倾向于向塔中心靠拢，在大气泡尾涡的作用下，塔内液体（或浆料）会被卷吸着随气泡上升。这些大气泡在到达床层顶部后会脱离液面而进入到周围的大气环境，被卷吸的液体（或浆料）则会在反应器内作循环运动。图7-227描述了三个不同直径反应器内液体速度沿径向分布$V_L(r)$的变化规律，其中，实验时的表观气速为0.23m/s，操作体系是空气-水。从图中可以看出，反应器直径对液速径向分布的影响是很明显的，在靠近反应器器壁的区域液体的速度方向向下，而在反应器的中心区域液体的速度方向向上。液体的这种再循环是导致液相扩散和返混的主要原因。如果将所有空气-水体系下的$V_L(r)$数据用液体中心线速度$V_L(0)$归一化，可以看到不同直径下测得的液速径向分布是相似的，如图7-228所示。从这个结果中可以得到一个重要结论：液体循环流动的强度可以用一个速度，即液体中心线速度$V_L(0)$表征。这意味着液相扩散系数$D_{ax,L}$将与$V_L(0)$成正比。图7-229a给出了使用不同文献关联式预测$V_L(0)$的结果与实验结果的对比情况。可以看出，Riquarts关联式预测最好。

$$V_L(0)=0.21(gD_T)^{1/2}\left(\frac{U^3}{gV_L}\right)^{1/8} \tag{7-534}$$

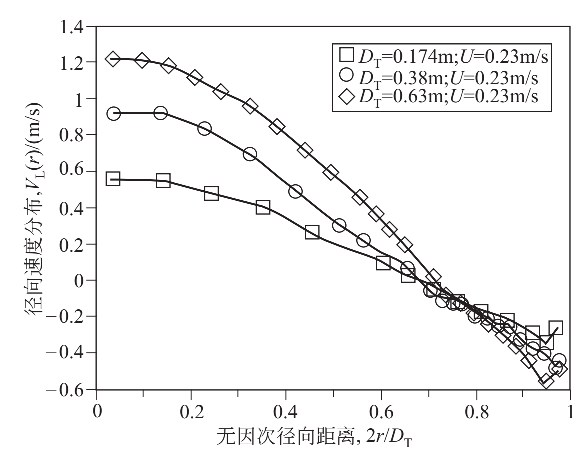


图7-227　不同直径反应器内液体速度的轴向分量沿径向的分布曲线

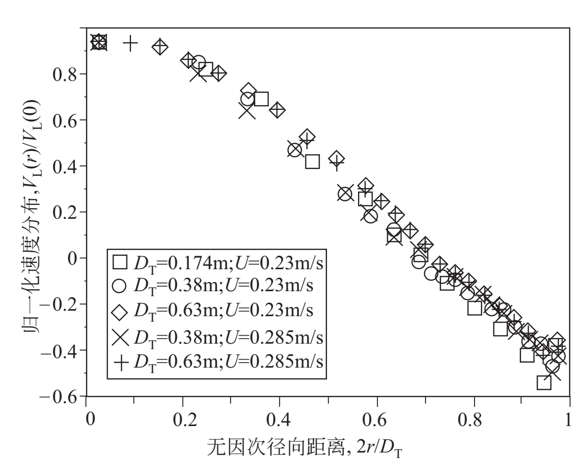


图7-228　空气-水体系下归一化后的液体径向速度分布曲线

从上式可知，液体中心线速度$V_L(0)$与反应器直径D_T的平方根成正比，如图7-229(b)所示。该推断的准确性将决定工业反应器能否放大成功。为了检验这个推断，Krishna在欧拉框架下对此进行了计算流体力学模拟计算，其中反应器内的流体被分为三相（小气泡相、大气泡相和液相），相应的模型示意图可参照图7-226。小气泡相与液相之间的曳力系数可表示如下。

$$C_{D,small}=\frac{4}{3}\frac{\rho_L-\rho_G}{\rho_L}gd_{b,small}\frac{1}{V_{b,small}^2} \tag{7-535}$$

式中，小气泡的直径假设为4mm。对大气泡而言，它与液相之间的曳力系数如下。

$$C_{D,large}=\frac{4}{3}\frac{\rho_L-\rho_G}{\rho_L}gd_{b,large}\frac{1}{V_{b,large}^2} \tag{7-536}$$

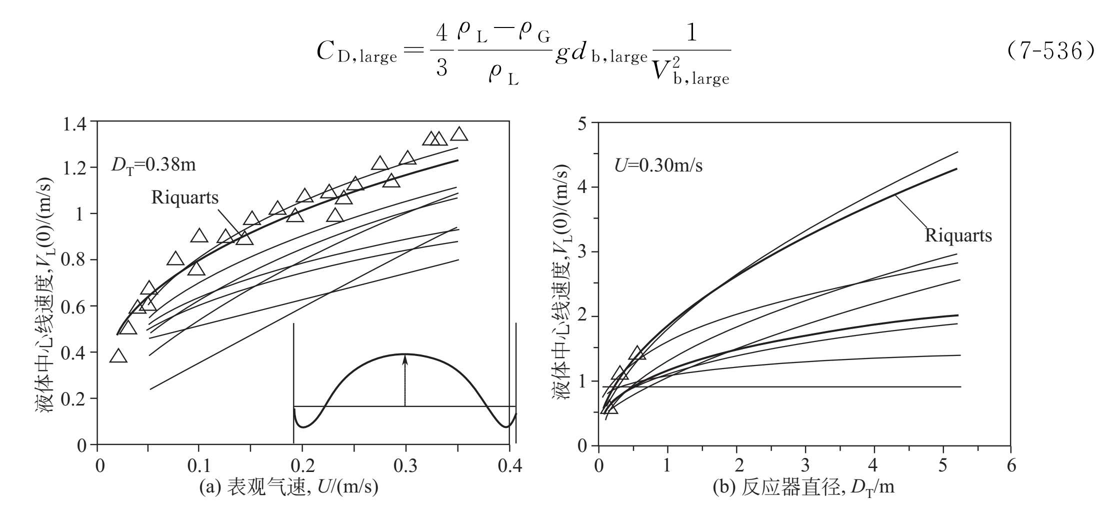


图 7-229　空气-水体系下计算 $V_L(0)$ 的文献关联式与实验数据的比较

从 Riquarts 关联式(7-534) 可知，$V_L(0)$ 的大小与液相的运动黏度 V_L 有关。但是，Krishna 等的实验数据显示液相黏度对液体的中心线速度 $V_L(0)$ 几乎没有影响。因此，当体系的运动黏度可认为是 $V_L=10^{-6}\mathrm{m^2/s}$ 时，仍使用式(7-534)。根据他们的模拟结果，一定浓度下浆态鼓泡塔的液体中心线速度 $V_L(0)$ 可用式(7-534) 估计，且当直径为 6m 的费托合成浆态鼓泡塔在 0.3m/s 的表观气速下操作时，它所具有的液体中心线速度 $V_L(0)$ 可达 4.4m/s!

(2) 液相轴向扩散系数

图 7-230 比较了 0.38m 直径的反应器内分别装有空气-水和空气-液压油体系时液体速度沿径向的分布情况。有趣的是，两种情况下的分布曲线很难被区分开，这进一步证实了前面的观点，即液体黏度对 $V_L(0)$ 或 $V_L(r)$ 几乎没有影响。这些分布曲线同样适用于一定浓度的浆态体系。

根据文献中已报道的实验数据，液相轴向扩散系数 $D_{ax,L}$ 可简单地表示为液体中心线速度 $V_L(0)$ 和反应器直径 D_T 的乘积：

$$D_{ax,L}=0.31V_L(0)D_T \tag{7-537}$$

式中，$V_L(0)$ 可通过式(7-534) 估计，计算时采用室温下水的运动黏度。

图 7-231 给出了式(7-537) 的预测结果与文献数据的对比情况。

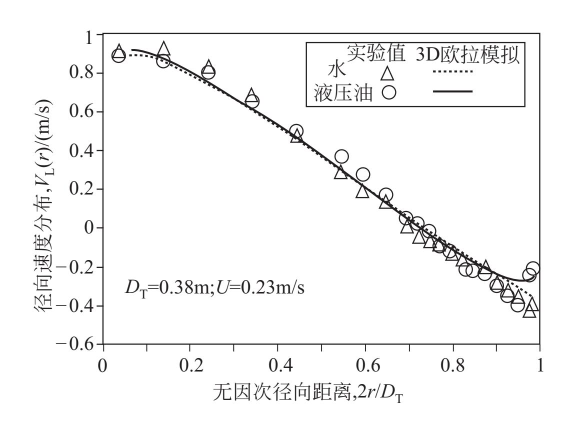


图 7-230　液体速度的轴向分量沿径向的分布

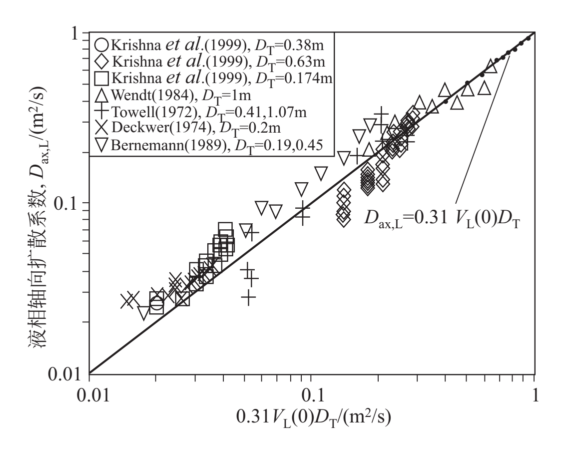


图 7-231　液相轴向扩散系数

对一个直径 D_T 为 7m 工业规模的浆态鼓泡塔，当操作气速为 0.35m/s 时，由式(7-534)和式(7-537) 估计的液相轴向扩散系数 $D_{ax,L}$ 为 $10m^2/s$，这意味着反应器内的“密”相可被认为是已达到全混流状态。

7.6.4.3 固含率分布

(1) 轴向沉降扩散模型

Cova 等研究浆态床内轴向固体浓度时，提出了“一维沉降扩散模型”

$$E_s \frac{d^2 C_s}{dz^2} + U_p \frac{dC_s}{dz} = 0 \tag{7-538}$$

经过对稳态操作条件的积分处理，得到

$$C_s(x) = C_s^0 \cdot \exp\left(\frac{-\overline{\psi_l} U_p H}{E_s} \cdot z\right) \tag{7-539}$$

$$C_s^0 = \frac{\overline{C_s} A}{\exp(\overline{A}) - 1.0} \tag{7-540}$$

$$A = \frac{-\overline{\psi_l} U_p H}{E_s} \tag{7-541}$$

$$\overline{\psi_l} = 1.0 - \overline{C_s}/\rho_s \tag{7-542}$$

模型的成立要满足以下假定条件。

a. 径向没有浓度梯度；

b. 所有固体颗粒都有一个终端速度；

c. 轴向上的气含率、固体扩散系数、沉降速率是不变的；

d. 气速、液速能够使固相悬浮且无返混。

该模型中的两个参数 E_s 为轴向扩散系数；U_p 为固体颗粒沉降速率。

通过大量研究者对该模型的验证，根据操作条件，以及体系的不同，这两个模型参数会有不同，具体见表 7-90。

表 7-90 浆态床中轴向固含率模型参数

文献	关联式中的 E_s 和 U_p	体系	适用范围
[427]	$\frac{V_g D}{E_s} = 13Fr_g\left(\frac{(1+0.009Re_p Fr_g^{-0.8})}{1+8Fr_g^{0.85}}\right)$ $U_p = 1.33\left(\frac{V_g}{U_t}\right)^{0.25} \psi_l^{2.5}$	空气＋水＋玻璃珠 ($75.5 < d_p < 163\mu m$) $\rho_s = 2520kg/m^3$	$0.0066m < D < 0.214m$ $2.01m < H < 4.05m$ $0.02m/s < V_g < 0.30m/s$ $0.02m/s < V_{sl} < 0.022m/s$ $48kg/m^3 < C_s < 202kg/m^3$ 体积分数(2%～8%)
[428]	$\frac{V_g D}{E_s} = 9.6\left(\frac{Fr_g^6}{Re_g}\right)^{0.1114} + 0.019Re_p^{1.1}$ $U_p = 1.10V_g^{0.026} U_t^{0.80} \psi_l^{3.5}$	氮气＋水＋乙醇＋玻璃珠 ($48.5 < d_p < 164\mu m$) $\rho_s = 2420, 3990kg/m^3$	$D = 0.108m$ $H = 1.94m$ $0.03m/s < V_g < 0.20m/s$ $0.0071m/s < V_{sl} < 0.02m/s$ $0 < C_s < 150kg/m^3$ 体积分数(0～7.0%)

续表

文献	关联式中的 E_s 和 U_p	体系	适用范围
[429]	$\frac{V_g D}{E_s}=7.7\left(\frac{Fr_g^6}{Re_g}\right)^{0.098}+0.019Re_p^{1.1}$ $U_p=1.69V_g^{0.23}U_t^{0.80}\psi_l^{1.28}$	空气+水+玻璃珠 ($88<d_p<105\mu m$) $\rho_s=2420kg/m^3$	$D=0.108m$ $H=1.94m$ $0.031m/s<V_g<0.24m/s$ $V_{sl}=0.0077m/s$ $0<C_s<291kg/m^3$ 体积分数(0～12%)

其中，$\frac{V_g D}{E_s}=Bo_c$ 为固体催化剂颗粒的博登斯坦数；Re 和 Fr 可由公式计算：

$$Fr_g=V_g/(gD)^{0.5} \tag{7-543}$$

$$Re_g=V_g D\rho/\mu \tag{7-544}$$

$$Re_p=U_t d_p\rho/\mu \tag{7-545}$$

颗粒终端沉降速率 U_t 根据下列方程得到。

$$U_t=\begin{cases}\dfrac{gd_p^2(\rho_p-\rho_l)}{18\mu_l} & (Re_p<2)\\ 0.781\left[\dfrac{d_p^{1.6}(\rho_p-\rho_l)}{\rho_l^{0.4}\mu_l^{0.6}}\right]^{0.714} & (2<Re_p<500)\\ 1.74\sqrt{\dfrac{gd_p(\rho_p-\rho_l)}{\rho_l}} & (500<Re_p<2\times10^5)\end{cases} \tag{7-546}$$

模型参数的适用范围是在固含率相对比较低（<15%）的情况下得到的，但是在固相体积分率较大（>20%）就会逐渐的偏离半对数模型。因为固相浓度过高，则在反应器底部存在高浓区，顶部的浓度分布虽然有所增大，但相比底部而言，浓度梯度极大，不能适用于沉降—扩散模型。当然除了底部之外的高浓区，反应器中部和顶部仍满足该分布。

（2）颗粒最小流化速度预测关联式

最小流化速度是流态化操作的最低速度，是研究沸腾床操作的重要参数。计算最小流化速度的经验或半经验关联式很多，常用的计算关联式列于表 7-91 中。

表 7-91　颗粒最小流化速度预测关联式

文献	关联式	方程
[434]	$U_{Lmf}=\left(\frac{4\varepsilon_{mf}^{5.7-8UG}\phi D_v g[\rho_s-(1-\beta_{Gmf})\rho_l]}{3C_D(1-\beta_{Gmf})\rho_l}\right)^{1/2}-U_G$ $\beta_{Gmf}=\frac{(3.464\times10^{-9})U_{Lmf}^{-0.66}\rho_s^{2.30}\sqrt{\phi d_v}}{1+1.74H^{0.43}(\rho_s-\rho_l)^{0.06}\mu_l^{0.08}D_t^{0.23}\left(\frac{U_{Lmf}}{U_G+U_{Lmf}}\right)}$ $C_D=\begin{cases}\frac{24}{Re_\infty}(1+0.15Re_\infty^{0.687}) & Re_\infty\leqslant10^3\\ 0.44 & 10^3\leqslant Re_\infty\leqslant10^5\end{cases}$ $Re_\infty=\frac{V_\infty D_v\rho_l(1-\beta_{Gmf})}{\mu_l}$ $V_\infty=\sqrt{\frac{3}{4}\phi D_v g C_D^{-1}\left(\frac{\rho_s}{\rho_l(1-\beta_{Gmf})}-1\right)}$	(7-547)

续表

文献	关联式	方程
[435]	$\frac{2f\rho_l U_{Lmf}^2}{D_e g(1-\beta_{Gmf})\varepsilon_{mf}^2}+(1-\beta_{Gmf})\rho_l+\beta_{Gmf}\rho_G=(1-\beta_{Gmf})\varepsilon_{mf}\rho_l+\beta_{Gmf}\varepsilon_{mf}\rho_G+(1-\varepsilon_{mf})\rho_s$ $f=\left(0.583+\frac{33.3}{Re_{Lmf}}\right)\times\begin{cases}1+2.229Fr_G^{0.076} & Re_{Lmf}\geqslant 10\\ 1-0.572Fr_G^{1.38} & Re_{Lmf}\leqslant 10\end{cases}$ $\beta_{Gmf}=\begin{cases}0.531U_{Lmf}^{-0.35}U_G^{0.977} & D_v\geqslant 3mm\\ 1.69U_{Lmf}^{-0.09}U_G^{0.955} & D_v\leqslant 3mm\end{cases}$ $D_e=\begin{cases}\frac{2\varepsilon_{mf}\phi D_v}{3(1-\varepsilon_{mf})}(1-\beta_{Gmf}^{1/2}) & \text{Song, 1989}\\ \frac{2\varepsilon_{mf}\phi D_v}{3(1-\varepsilon_{mf})}(1-\beta_{Gmf}) & \text{Zhang, 1995}\end{cases}$	(7-548)
[436]	$Re_{Lmf}=-42.86(1-\varepsilon_{mf})\phi^{-1}+\sqrt{1837(1-\varepsilon_{mf})^2\phi^{-2}+0.5715\phi\varepsilon_{mf}^3(1-\beta_{mf})^3 Ar_l}$ $\beta_{mf}=\frac{0.16}{\varepsilon_{mf}}\frac{U_G}{U_G+U_L}$	(7-549)

(3) 床层膨胀高度

达到最小流化状态之后继续增加气液流量，床层将进入流化状态并开始膨胀。由于床层膨胀时空隙率增加，因此通常用空隙率表示床层膨胀度。假定静态下床高为 H_0，空隙率为 ε_0，膨胀状态下床高为 H，空隙率为 ε，根据固含率相等的原则，可得到

$$\frac{H}{H_0}=\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} \tag{7-550}$$

根据膨胀床空隙率 ε 的关联式即可求得床层膨胀高，见表 7-92。

表 7-92　三相流化床床层空隙率关联式

文献	关　联　式	方程
[437]	$\varepsilon=3.93\mu_l^{0.055}U_l^{0.271}U_g^{0.041}(\rho_s-\rho_l)^{-0.316}d_p^{-0.268}D_t^{-0.033}$	(7-551)
[438]	$\varepsilon=(2.5+13.2\mu_l^{0.64})U_l^{0.271}U_g^{0.041}(\rho_s-\rho_l)^{-0.316}d_p^{-0.268}D_t^{-0.033}$	(7-552)
[433]	$\varepsilon=3.93\phi^{-0.424}\mu_l^{0.055}U_l^{0.271}U_g^{0.041}(\rho_s-\rho_l)^{-0.316}d_p^{-0.268}D_t^{-0.033}$	(7-553)

7.6.5　数学模型化

沸腾床反应器的建模过程是一件极为复杂的事情，这是因为不仅沸腾床反应器的模型化复杂，而且涉及到的化学反应亦很复杂。特别是对重质渣油的加氢裂化过程，在该过程中同时存在着多个不同的化学反应如加氢脱硫、加氢脱金属、加氢脱氮及加氢脱沥青等，这些反应在气（主要是氢气）、液（烃类原料）、固（催化剂）三相系统中会经历不同的反应路径。且不说反应器内一直处于沸腾状态的催化剂表现出全混流的性质，而且催化剂的活性一直处于变化状态，为了弥补这种失活现象而使催化剂尽量保持恒定的活性，在装置运行过程中还要不时地向反应器内补入新鲜的催化剂。

虽然沸腾床中液相流动接近于全混流状态，但催化剂并非如此，而是存在轴向密度分布。

由于催化剂轴向密度分布会造成反应速率沿反应器高度的不均匀性，因此，全混流模型不能准确描述沸腾床反应器的渣油转化。因此，考虑气泡尺寸分布、液相返混、固相轴向分布的轴向扩散模型是沸腾床反应器设计的基本模型，模型方程如下。

（1）对于氢气，物料衡算方程为

$$u_l c^*_{H_2,l}\left(\frac{dy_{H_2,l}}{dz}-D_{al}\frac{d^2 y_{H_2,l}}{dz^2}\right)=[(k_l a_g)_{large}+(k_l a_g)_{small}]\left(\frac{c_{H_2,g}}{H_{H_2}}-c^*_{H_2,l}y_{H_2,l}\right)$$

$$-\sum_{i=1}^{5}\alpha_{VR,i}(1-\varepsilon_g)\varepsilon_s(z)\cdot\rho_s\cdot k_{0,i}\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)(c^*_{H_2,l}y_{H_2,l})[c^0_{VR,i}(1-x_i)]^{n_i} \qquad (7\text{-}554)$$

（2）对于5种渣油杂质成分，可列出以下物料衡算方程。

$$u_l c^0_{VR,i}\left(\frac{dx_i}{dz}-D_{al}\frac{d^2 x_i}{dz^2}\right)=(1-\varepsilon_g)\varepsilon_s(z)\rho_s k_{0,i}\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)(c^*_{H_2,l}y_{H_2,l})[c^0_{VR,i}(1-x_i)]^{n_i} \qquad (7\text{-}555)$$

边界条件

$$z=0,\ -D_{al}\frac{dc_{H_2,l}}{dz}=u_l\ (c^0_{H_2,l}-c_{H_2,l})$$
$$-D_{al}\frac{dc_{VR,i}}{dz}=u_l\ (c^0_{VR,i}-c_{VR,i}) \qquad (7\text{-}556)$$

$$z=H,\ \frac{dc_{H_2,l}}{dz}=\frac{dc_{VR,i}}{dz}=0 \qquad (7\text{-}557)$$

式中，i＝S，N，CCR，Ni和V。

方程中的气含率ε_g、固含率分布ε_s（z）、液相轴向扩散系数D_{al}可通过沸腾床流体力学性质估算。

大、小气泡的气液传质系数分别由下式得到。

对于小气泡 $$\frac{(k_l a_g)_{small}}{\varepsilon_{sb}}=1.0\sqrt{\frac{D_l}{D_{l,ref}}} \qquad (7\text{-}558)$$

对于大气泡 $$\frac{(k_l a_g)_{large}}{\varepsilon_{lb}}=0.5\sqrt{\frac{D_l}{D_{l,ref}}} \qquad (7\text{-}559)$$

式中，D_l是H_2在液相中的扩散系数，430℃下取值为$29.85\times10^{-9}m^2/s$，液相参比扩散系数$D_{l,ref}$取值为$2\times10^{-9}m^2/s$。

7.6.6 催化剂在线置换模拟

7.6.6.1 催化剂失活反应动力学

反应动力学模型是工艺研究过程中非常重要的组成部分。通过动力学模型，研究者可以根据原料性质和工艺条件来预测产品性质，或者根据原料性质和产品要求来确定工艺操作条件。

由于渣油中含有硫、氮、金属（Ni和V）、多环芳香结构化合物等，结构复杂，因此渣油加氢反应动力学的研究也相当复杂和困难。原料组成的变化（中东、南美、我国等）、研究方法的差异［间歇或连续、连续搅拌釜式反应器（CSTR）或平推流反应器（PFR）］、催化剂状态的不同（初始、中期或末期失活）都会对动力学研究结果产生较大的影响。以研究方法为例，采用PFR获得的反应级数通常大于CSTR。

鉴于渣油加氢反应动力学的复杂性，有必要针对某些有特点的渣油进行反应动力学研究，这对于探究渣油加氢反应机理、开发新型渣油加氢催化剂与工艺、优化工业装置操作等都具有重要的理论和应用价值。

在进行渣油加氢过程的动力学研究时，催化剂状态的影响不能忽视。部分研究者仅仅基于反应初始（催化剂处于初期高活性状态）的实验数据进行动力学建模和参数估值，如此获得的动力学参数值变化较大，可靠性不高。这是因为在反应初期，催化剂失活速率非常快，在此区间采集的动力学实验数据变化较大，因此利用不同时段的实验数据进行参数估值时，获得的模型参数存在很大差异。所以，较为理想的实验数据应从反应开始直至催化剂处于中期阶段，此时催化剂部分失活，但活性相对稳定。

渣油加氢反应动力学模型的建立基于以下假设。

a. 各反应（加氢脱硫、加氢脱金属、加氢脱残炭等）之间无相互影响；

b. 引入催化剂失活的影响；

c. 采用幂函数型动力学方程。

渣油加氢反应动力学模型如下。

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}=-\alpha_{1,\mathrm{i}}\alpha_{2,\mathrm{i}}k_{\mathrm{a,i}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a,i}}}{RT}\right)c_{\mathrm{i}}^{n_1} \tag{7-560}$$

式中，i=S，Ni，V，CCR。

式中，c_{i} 表示杂质浓度（对于 Ni 和 V 而言，单位为 μg/g；对于 S 和 CCR，质量分数%）；$k_{\mathrm{a,i}}$为反应速率常数的指前因子；$E_{\mathrm{a,i}}$为反应活化能；T 为反应温度；n_1 为反应级数；$\alpha_{1,\mathrm{i}}$和 $\alpha_{2,\mathrm{i}}$分别表示初期和中期的催化剂活性系数，可由式(7-561) 和式(7-562) 分别计算。

$$\alpha_{1,\mathrm{i}}=\left\{2-\exp\left[-k_{\mathrm{d,i}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{d,i}}}{RT}\right)t_{\mathrm{r}}\right]\right\}^{-n_2} \tag{7-561}$$

$$\alpha_{2,\mathrm{i}}=1-n_3W_{\mathrm{m}} \tag{7-562}$$

式中，$k_{\mathrm{d,i}}$为失活速率常数的指前因子；$E_{\mathrm{d,i}}$为失活活化能；t_{r} 为催化剂运转时间；W_{m}为金属沉积率（金属 Ni 和 V 的沉积量与单位质量的新鲜催化剂之比）；n_2 为催化剂初期失活因子；n_3 为催化剂中期失活参数。将式(7-561) 和式(7-562) 代入式(7-560)，通过积分并整理，可得杂质出口浓度 $c_{\mathrm{i,out}}$与进口浓度 $c_{\mathrm{i,in}}$的关系式如下。

$$c_{\mathrm{i,out}}=\left[c_{\mathrm{i,in}}^{1-n_1}+(n_1-1)\alpha_{1,\mathrm{i}}\alpha_{2,\mathrm{i}}k_{\mathrm{a,i}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a,i}}}{RT}\right)\frac{1}{LHSV}\right]^{-\frac{1}{n_1-1}} \tag{7-563}$$

式中，$LHSV$ 表示液时空速。

对于每种杂质，反应动力学模型的未知参数共有 7 个，即 k_{a}、k_{d}、E_{a}、E_{d}、n_1、n_2、n_3。这些模型参数需要结合实验数据进行确定，具体方法是：以杂质出口浓度实验值与模型计算值的相对误差的平方和最小为目标，采用 Levenberg-Marquardt 算法对其优化。

催化剂活性的变化可由反应速率常数（包括失活速率）随反应时间的变化规律体现出来。结合式(7-560)～式(7-562)，对于各类反应，各自的总反应速率常数 α_{i} 可表示为

$$\alpha_{\mathrm{i}}=\left\{2-\exp\left[-k_{\mathrm{d,i}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{d,i}}}{RT}\right)t_{\mathrm{r}}\right]\right\}^{-n_2}(1-n_3W_{\mathrm{m}})k_{\mathrm{a,i}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a,i}}}{RT}\right) \tag{7-564}$$

显然，在反应动力学参数已知的前提下，式(7-564) 给出了 $\alpha_i \sim t_r$ 的关系。对于渣油加氢反应而言，相比于绝对反应速率，就相对反应速率随时间变化规律进行研究更有意义。下面定义相对反应速率常数，α_i/α_i^0，它是任意时间的反应速率常数与初始反应速率常数的比值，实质上反映了催化剂活性随反应时间的变化。图 7-232 给出了不同温度下的相对反应速率常数随反应时间的变化规律。

当反应温度为 380℃时，在反应初始阶段，HDNi、HDV 和 HDCCR 等反应的速率常数变化均快于 HDS，但是随着反应进行，HDS 的反应速率降幅更快，当反应时间超过 110h 后，HDS 的相对反应速率常数在所有反应中最小。如果以相对反应速率常数 0.4 为催化剂置换（沸腾床反应器）的一个判据，则当反应时间为 140h 时，便可考虑进行催化剂置换。

对于不同类型的反应，反应温度对相对反应速率常数的影响不尽相同。在 0～200h 的反应区间，针对 HDNi、HDV 和 HDCCR，升高反应温度对于提高相对反应速率常数有利；但是对于 HDS，升高温度将降低相对反应速率常数，亦即加快催化剂的失活。同样以相对反应速率常数 0.4 为进行催化剂置换的依据，则对应于反应温度 380℃、390℃、400℃和 410℃，考虑进行催化剂置换的反应时间分别是 140h、100h、75h 和 65h。当反应时间超过 500h 后，对于上述各类反应，升高反应温度均有利于提高相对反应速率常数。

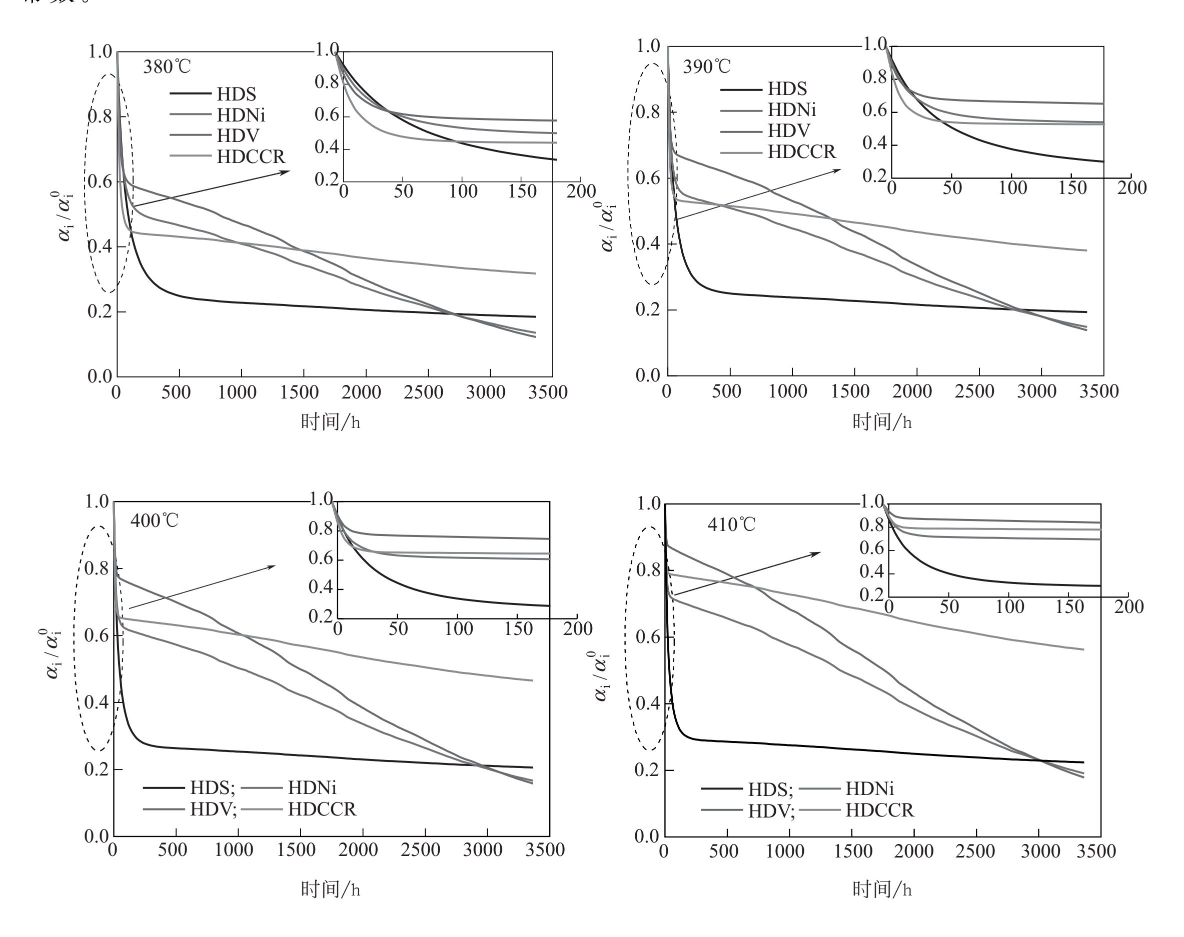


图 7-232　不同温度下的催化剂失活特性

7.6.6.2　催化剂在线置换的计算机模拟

设催化剂活性随时间的变化函数为 $a(t)$，加排间隔时间为 τ，每次加入新鲜催化剂占反应器内催化剂藏量的分率为 f。则任意 t 时刻加入催化剂 n 次后的活性 $\eta_n(t)$ 为

$$\eta_n(t)=(1-f)\eta_{n-1}(t)+fa(t-n\tau) \tag{7-565}$$

虽然脱 Ni 的活性下降在开始阶段不如脱硫快，但脱硫活性很快达到平衡；同脱钒和脱 CCR 相比，脱 Ni 活性下降最快。所以，应将脱 Ni 作为关键反应。

考虑到 400℃是典型的反应温度，假定 400℃下的脱 Ni 活性曲线为

$$a_i/a_i(t_r=8\text{h})=\begin{cases}0.6187+0.6294\times0.9371^t, & (t<200\text{h})\\ 0.6475-1.4946\times10^{-4}t, & (t\geqslant200\text{h})\end{cases} \tag{7-566}$$

可通过一定时间（如 5000h）的模拟，了解反应器内部催化剂活性的动态变化，如图 7-233 和图 7-234 所示。

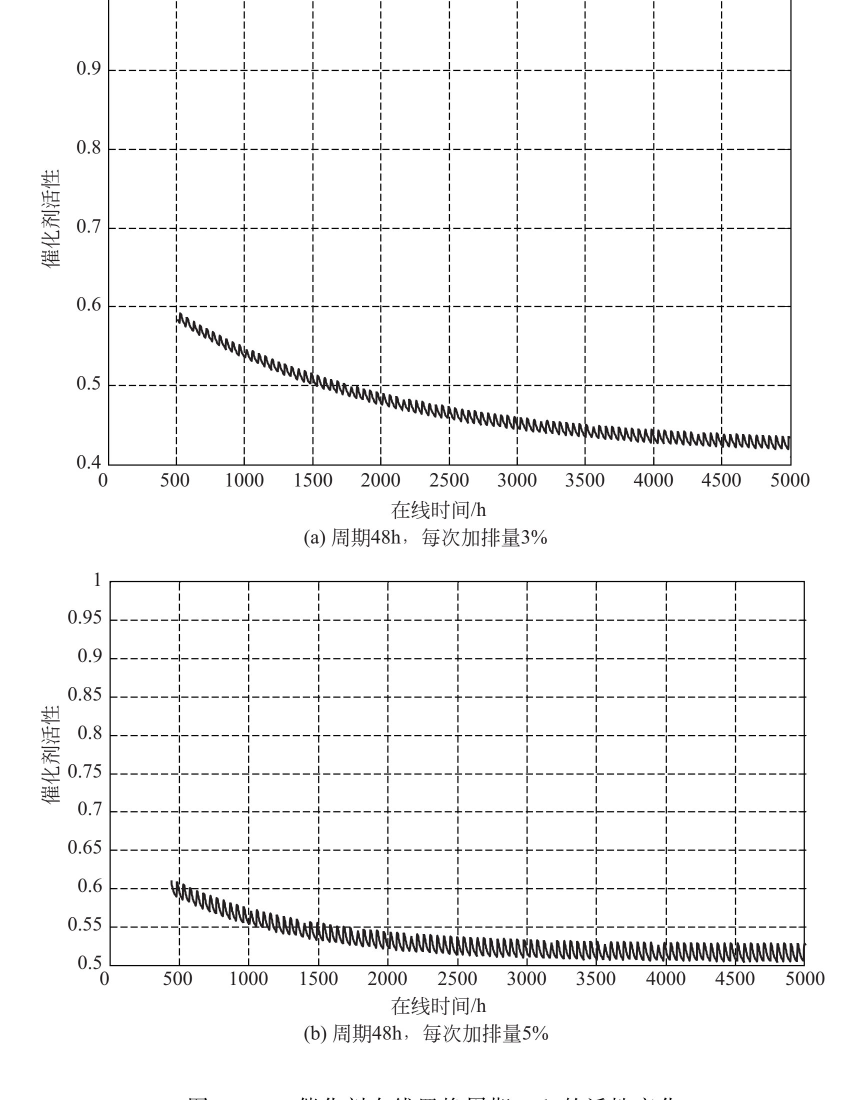


图 7-233　催化剂在线置换周期 48h 的活性变化

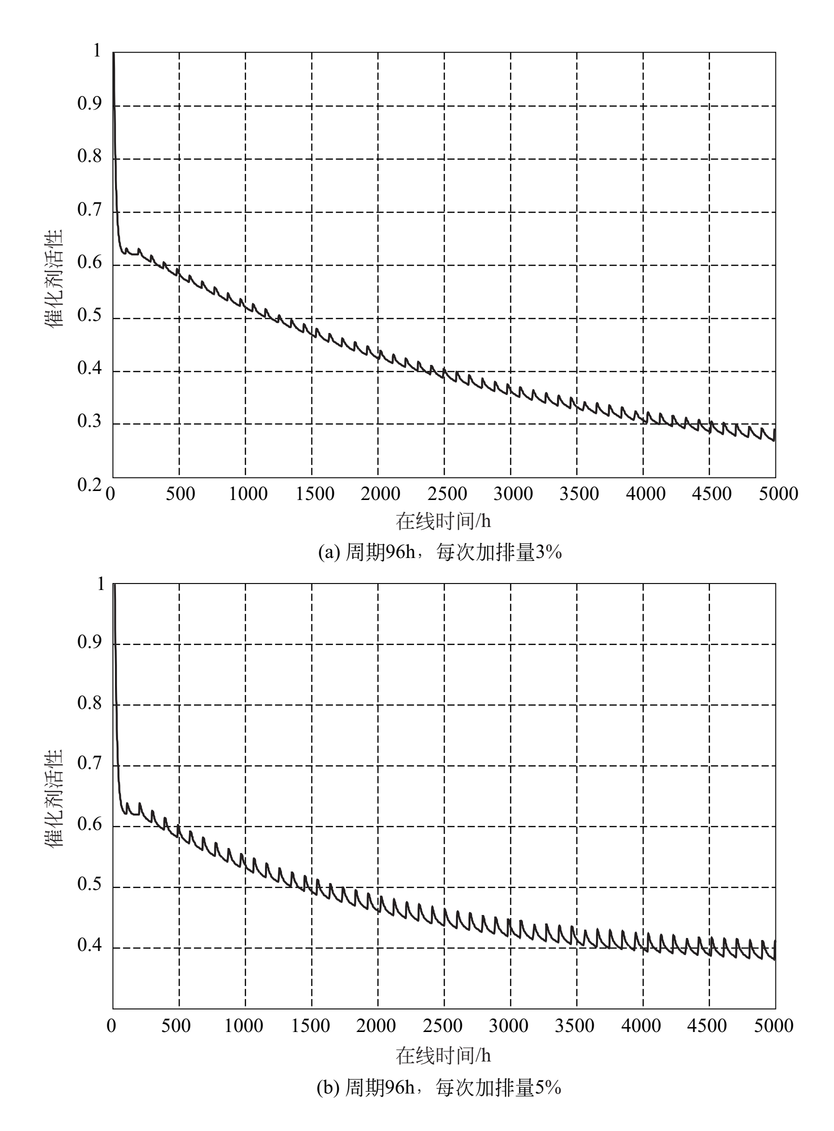


图 7-234　催化剂在线置换周期 96h 的活性变化

7.7　移动床催化反应器

7.7.1　概述

催化剂快速失活，降低了反应器的效率，工业上需要使失活的催化剂及时移出反应区进行再生，固定床催化剂一般无法进行连续再生，而流化床催化剂可以很好地进行连续再生，但只适用于催化剂颗粒较小的工艺。催化剂颗粒大，难以形成流态化，为了使再生连续进行，可以使用移动床，进行化学反应的移动床装置称为移动床反应器。在移动床反应器中，当催化剂由于积炭而迅速失活时，可通过特制的闭锁装置，利用催化剂本身的重力，缓缓地将催化剂移出反应器。这些待再生的催化剂，通过机械传送或气体输送，进入再生器自上而下地再生，再生过的催化剂则用同样的办法，输送回反应器，这样实现了反应与再生的连续操作。这种系统，固体颗粒之间基本上没有相对运动，但却有固体颗粒层的下移运动，催化剂床层整体向下移动，故称为移动床。这类反应器最先应用于煤的气化，后应用于石油炼制的催化裂化工艺，后

来又推广到连续催化重整工艺、二甲苯异构化等其它反应工艺。

与固定床反应器及流化床反应器相比，移动床反应器的主要优点是固体和流体的停留时间可以在较大范围内改变，返混较小（与固定床反应器相近），对固体物料性状以中等速度（以小时计）变化的反应过程也能适用。与此相比，固定床反应器和流化床反应器分别仅适用于固体物料性状变化很慢（以月计）和很快（以分、秒计）的反应过程。移动床反应器的缺点是控制固体颗粒的均匀下移比较困难。

7.7.2 移动床反应器的分类

移动床用于进行化学反应的装置。根据固体颗粒的作用，可有几种情况：a. 固体颗粒参与化学反应；b. 固体颗粒作为催化剂；c. 固体颗粒作为载热体。例如 T.C.C. 法石油馏分催化裂化过程、催化重整过程就是上述的第二种，其中，裂化反应塔和催化剂再生塔均属移动床反应器。

根据气体流动方向可分为错流移动床（图 7-235）和平行流移动床（图 7-236），平行流移动床又分逆流和并流的情况。催化重整技术使用错流移动床反应器。

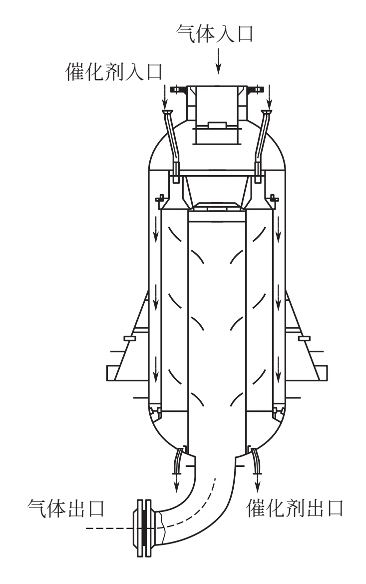


图 7-235 IFP 错流移动床反应器

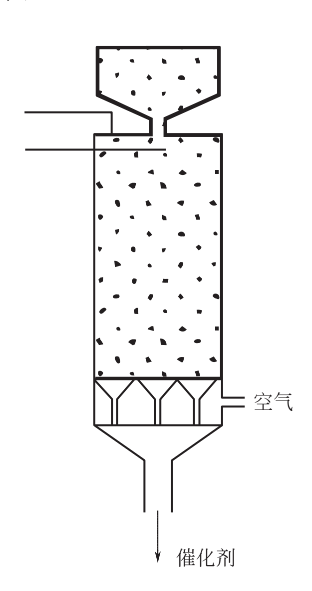


图 7-236 平行流移动床

移动床设计的主要问题是防止气体旁流通过床层及保证固体颗粒移动的良好分布和正常操作。

7.7.3 移动床反应器的特点

以催化重整为例，移动床反应器具有以下特点。

（1）连续运转

催化剂随着反应时间的增加，表面积炭相应增加，活性下降。为了确保一定的反应速率，必须将积炭的催化剂移出反应器，不断地补充新鲜的或再生过的催化剂，以保持催化剂的平均活性，这种不间断的过程，确保了反应系统操作的连续性。

（2）可以在较苛刻的反应条件下稳定运转

固定床的缺点之一是反应初期与末期的催化剂活性变化大，因而反应的深度不同，导致产品的分布及产品的质量都有差异，甚至影响到处理量的变化。移动床反应器，由于催化剂活性可以调节，在一定范围内保持恒定，整个反应器也可以在较苛刻的条件下进行，有利于充分利

用催化剂的潜力，提高反应的效率和油品的质量。

(3) 较低的反应压力

从理论上讲，对于一定的空速及原料特性，反应压力越低，重整油收率和氢纯度就越高。同时压力低对降低对设备的要求、减少投资是非常有利的，重整的发展历史也表明了这点。固定床反应器的重整反应压力为3.43MPa，第一代连续重整反应压力为0.69～0.98MPa，第二代连续重整压力只有0.29～0.49MPa。

(4) 操作比较复杂

移动床反应器工艺不太适宜强烈放热的反应。反应器、再生器中的催化剂始终都在流动状态，从上而下依靠重力流动，提升可用氢气或惰性气体。为了保证整个系统的平稳循环，对控制系统的要求较高，操作相应比固定床反应器要复杂。

7.7.4 移动床反应器的模拟

错流移动床反应器的模拟与径向反应器的模拟计算一致。平行流移动床反应器的模拟与轴向反应器的模拟类似。由于催化剂保持高活性，可以不考虑催化剂的失活特点。催化剂的床层孔隙率等于固定床最疏松装填时床层的孔隙率。

7.7.5 移动床反应器设计

错流移动床反应器的设计与径向反应器的设计相似。平行流移动床反应器按轴向反应器进行设计。

固体颗粒移动的良好分布涉及催化剂的下料技术，要根据散料力学的原理进行计算和处理。

错流移动床操作中易出现贴壁（pinning）和空腔（cave）现象。贴壁和空腔现象的发生易引起催化剂的流动恶化，出现非正常操作。为防止反应气体的漏泄，应考虑催化剂料腿的密封效果。

7.7.5.1 贴壁和空腔的计算

7.7.5.1.1 散体力学简介

颗粒物质不同于常见的连续介质，不能用流体力学关系来描述，例如颗粒层中水平方向的正应力 σ_x 和垂直方向的应力 σ_y 不相等，而且散体在静止（主动状态）和流动（被动状态）情况下应力也不相同。这两个应力可用多种方法求出，如在矩形截面的床层中有以下两种方法。

(1) Janssen 公式

假定：a. 容器内的颗粒层处于极限应力状态；b. 同一水平面的垂直压力相等；c. 颗粒的物性和填充状态均一，因此内摩擦系数为常数。则在垂直方向上的力平衡为

$$LD\sigma_y + LD\rho \mathrm{d}h = LD(\sigma_y + \mathrm{d}\sigma_y) + 2(L+D)K_a\sigma_y \mathrm{d}h \tag{7-567}$$

解得

$$\sigma_y = \frac{\rho LD}{2(L+D)fK_a}\exp\left[-\frac{2(L+D)\mu_w K_a}{L \cdot D}h\right] \tag{7-568}$$

$$\sigma_x = K_a\sigma_y$$

式中，σ_x，σ_y 为颗粒层水平方向和垂直方向的正应力；ρ 为颗粒堆密度。

K_p、K_a 被动粉体侧压力系数和主动粉体侧压力系数分别为

$$K_p = \frac{1-\sin\phi_i}{1+\sin\phi_i} = \tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\phi_i}{2}\right),\ K_a = \frac{1+\sin\phi_i}{1-\sin\phi_i} = \tan^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi_i}{2}\right)$$

式中，ϕ_i 是颗粒内摩擦角。

（2）Haar-Vonkarman 假设

假定：a. 颗粒床层可看作连续介质；b. 颗粒床层内应力状态不随深度变化；c. 颗粒下移达到稳定状态，当下移足够慢时，颗粒床层内的应力处于平衡状态；d. 假定呈错流流动的气体流线垂直于上、下流面。

建立如下坐标系：Y 轴在下流面上，方向竖直向下，X 轴与错流气流的流向相反。在床层内取一高 Δy 的微元体，床层截面厚度为 D，宽度为 L（图 7-237）。当床层应力稳定时有（σ_x、σ_y 分别表示 Y 方向、X 方向的正应力）。

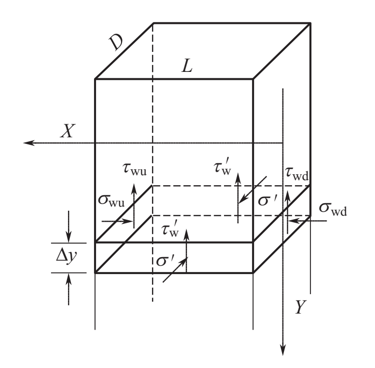


图 7-237　坐标系的建立

$$\rho gLD\Delta y=\tau_{wd}\Delta yD+\tau_{wu}\Delta yD+2\tau_c L\Delta y \qquad (7\text{-}569)$$

式中，ρ 为颗粒堆积密度；τ_{wd}，τ_{wu}，τ_c 分别为下流面、上流面、侧面的剪应力；g 为重力加速度。由正应力与剪应力的关系可得：

$$\tau_{wd}=\sigma_{wd}\tan\phi_{wd}$$

$$\tau_{wu}=\sigma_{wu}\tan\phi_{wu}$$

$$\tau_c=\sigma'\tan\phi_c$$

式中，σ_{wu}，σ_{wd}为颗粒层对上流面和下流面的正应力；σ'为颗粒层对侧壁的正应力；ϕ_{wu}，ϕ_{wd}，ϕ_c 分别为颗粒与上流面、下流面、侧壁的壁摩擦角。

根据散体力学，有

$$(\sigma_y-\sigma_x)^2+4\tau_{wd}^2=\sin^2\phi_i(\sigma_y+\sigma_x)^2 \qquad (7\text{-}570)$$

式中，ϕ_i 为颗粒内摩擦角；σ_x，σ_y 为颗粒层水平方向和垂直方向的正应力。令 $\xi=\sigma_y/\sigma_x$，得到方程

$$\cos^2\phi_i\xi-2(1+\sin^2\phi_i)\xi+\cos^2\phi_i+\tan^2\sigma_{wd}=0 \qquad (7\text{-}571)$$

上式是 ξ 的二次方程，可以求出两个根，通常一个根小于 1（相应于被动应力状态）；一个根大于 1（相应于主动应力状态），由于下移的散料体在水平方向压缩、垂直方向膨胀，因此认为 $\sigma_x\geqslant\sigma_y$，所以取较小的根。

$$\xi=\frac{1+\sin^2\phi_i-\sqrt{4-4\cos2\phi_i(1+\tan^2\phi_{wd})}}{\cos\phi_i} \qquad (7\text{-}572)$$

根据 Hearo-Vonkarman 假设，σ'可以认为是 X、Y 平面上的一个主正应力（对被动应力状态，σ'应是较大的那个主应力）。由散料力学，σ'可由下式求出：

$$\begin{vmatrix}\sigma_x-\sigma' & \tau \\ \tau & \sigma_y-\sigma'\end{vmatrix}=0 \qquad (7\text{-}573)$$

式中，$\tau=\sigma_x\tan\overline{\phi_w}$，$\overline{\phi_w}=(\phi_{wu}+\phi_{wd})/2$

令 $\sigma'/\sigma=l$，可将式(7-573) 化为

$$(l-1)(\xi-1)-\tan^2\overline{\phi_w}=0 \qquad (7\text{-}574)$$

l 取较大的根，得 $l=\dfrac{1+\xi+\sqrt{(1+\xi)^2-4(\xi-\tan^2\overline{\phi_w})}}{2}$

代入式(7-569) 可以求出作用于上、下流面的正应力 σ_x

$$\sigma_x=\frac{\rho gLD}{D(\tan\phi_{wd}+\tan\phi_{wu})+2lL\tan\phi_w'} \qquad (7\text{-}575)$$

式(7-567)代入式(7-564)，可以求出下流面处的垂直压应力 σ_y

$$\sigma_y=\frac{\rho gLD\xi}{D(\tan\phi_{wd}+\tan\phi_{wu})+2lL\tan\phi'_w} \tag{7-576}$$

7.7.5.1.2 空腔模型及模拟

在移动床空腔的研究中，多数研究者着眼于研究空腔初始形成的条件，前人判断空腔初始形成有两种方法：Ginestra、Doyle、Takahashi Hiroshi、王保平、宋续祺等认为颗粒层对上流面的压力随着错流气速的增大而减小，将这一压力减小至零作为床中空腔形成的条件；第二种方法如 Takahashi Hiroshi 和 Osamu Ohno 等采用的，认为颗粒层中气体垂直向上的轴向分速度等于颗粒的最小流化速度时，床中开始形成空腔。表 7-93 列出了一些研究者给出的空腔初始条件的公式。

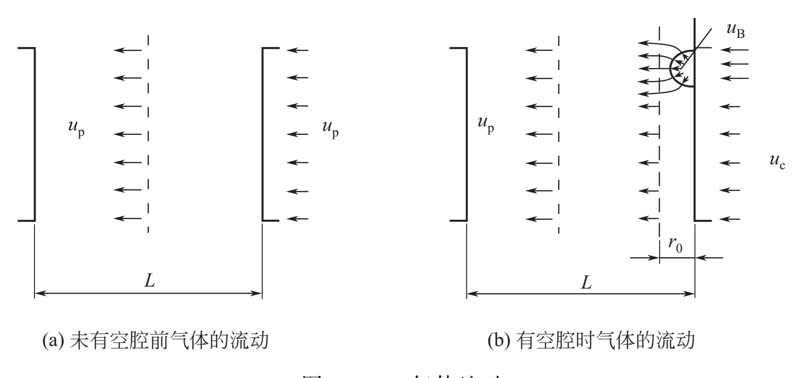
表 7-93 关于矩形错流移动床空腔形成条件的研究

研 究 者	方 程 式
Ginestra	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho g}{f\left(1+l\frac{\bar{f}L}{fD}\right)}$
Takahashi	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho g}{2\tan\phi_w(1-\varepsilon)}$
Wang	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho gD/(1-\varepsilon)}{D(\tan\phi_u+\tan\phi_d)+2Ll\tan\phi_c}$
Takahashi	$au_{mf}+bu_{mf}^2=(1-\varepsilon)(\rho_s-\rho_f)g$

对大量实验现象的观测表明，初始空腔只发生于上流面顶端，而上流面其它部分颗粒仍与壁面接触，空腔尺寸随着错流气速增加而增加。根据这一关系，陈允华等提出了另一种初始空腔判断方法，以空腔尺寸 R 达到可观测值时作为空腔发生的判据，这一尺寸大约为 3～5 倍颗粒直径，这时的错流气速为空腔初始气速，其压降为空腔初始压降。这一方法也描述了空腔尺寸。

本节讨论的空腔尺寸是指在移动床内未发生贴壁的情况。假设：

a. 空腔未生成前，错流区内气速均匀分布，速度矢量垂直于上、下流面；b. 在空腔生成后，空腔内气速是均匀的，气速为 u_B，空腔下部颗粒仍与上流面接触的部位错流气速为 u_c，u_c 小于空腔出的气速 u_B，但是经过一段距离（记为 r_0）后，错流气速在床层中分布又变为均匀，此时床内气体流速为床内错流气体流速 u_p。将空腔形状简化为半圆形，半径为 R，如图 7-238；c. 床层颗粒运动达到稳态，而且颗粒床层应力状态不随深度变化。



(a) 未有空腔前气体的流动　(b) 有空腔时气体的流动

图 7-238 气体流动

如图 7-239 所示，空腔处气速的变化可分为两部分讨论：a. 在以空腔圆心为原点的极坐标中，u_B 向四周流动，随着半径的增大，气速逐渐减小，经过 r_0 距离后，从 u_B 减为平均气速 u_p；b. 从半径为 r_0 的圆周以 u_p 水平流至下流面。而未有空腔的床层高度上的气速 u_c 经过 r_0 距离后增加到 u_p，之后将以此速度流动至下流面。因此有

$$u_B \pi R = u_p \pi r_0 \tag{7-577}$$

及

$$u_B \pi R + (H - 2r_0) u_c = H u_p \tag{7-578}$$

故

$$u_c = \frac{H - \pi r_0}{H - 2r_0} \times u_p \tag{7-579}$$

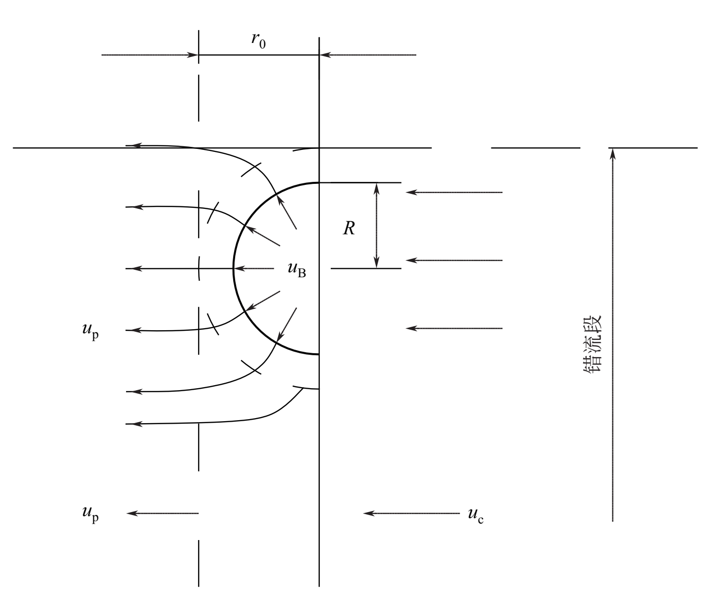


图 7-239　空腔处气体的流动

无论有无空腔，错流区沿纵向过床压降总是相等。由于假设离上流面 r_0 距离后流速相等，因此认为空腔处气体从上流面至 r_0 垂直面的压降 ΔP_1 与未有空腔的床层处气体流至 r_0 面的压降 ΔP_2 相等。

气体通过颗粒床层的压降可按以下欧根公式计算。

$$-(\mathrm{d}p/\mathrm{d}r) = K_1 u_r + K_2 u_r^2 \tag{7-580}$$

式中，$K_1 = 150\{[(1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3](\mu/D_p^2)\}$，$K_2 = 1.75\{[(1-\varepsilon)/\varepsilon^3](\rho g/D_p)\}$

在以空腔圆心为原点的极坐标中气体向四周扩散，因此在不同半径处

$$u_r = u_B \times \frac{R}{r} = u_p \times \frac{r_0}{r} \tag{7-581}$$

式中，r 表示不同半径，在这部分气体流动产生的压降 Δp_{11} 为

$$\Delta p_{11} = \int_R^{r_0} (K_1 u_r + K_2 u_r^2)\mathrm{d}r = \int_R^{r_0} \left(K_1 u_B \times \frac{R}{r} + K_2 u_B^2 \times \frac{R^2}{r^2} \right) \mathrm{d}r = K_1 u_B R \ln \frac{r_0}{R} + K_2 u_B^2 R \, \frac{r_0 - R}{r_0} \tag{7-582}$$

水平扩散的压降 Δp_{12} 可使用平均值求得。

$$\Delta p_{12} = (K_1 u_p + K_2 u_p^2)\overline{L} = (K_1 u_p + K_2 u_p^2)\frac{4-\pi}{4} r_0 \tag{7-583}$$

由此可以求得空腔处气体从上流面到达 r_0 垂直面的压降为 $\Delta p_{11} + \Delta p_{12}$。

在未有空腔的床层高度上，气体水平流动。假设错流气速由 u_c 经过 r_0 距离后线性增加至 u_p，因此

$$u_x=u_c+\frac{u_p-u_c}{r_0}\times x，（其中 0<x<r_0） \tag{7-584}$$

所以此高度上气体流至 r_0 垂直面的压降为

$$\Delta p_2=\int_0^{r_0}(K_1u_x+K_2u_x^2)\mathrm{d}x=\int_0^{r_0}K_1\left(u_c+\frac{u_p-u_c}{r_0}\times x\right)\mathrm{d}x+\int_0^{r_0}K_2\left(u_c+\frac{u_p-u_c}{r_0}\times x\right)^2\mathrm{d}x$$

$$=\frac{K_1}{2}(u_p+u_c)r_0+\frac{K_2}{3}(u_p^2+u_pu_c+u_c^2)r_0 \tag{7-585}$$

可见，有空腔时移动床的过床压降比同样气速下固定床的压降小，但空腔很小时，$u_c \approx u_p$，两者差别很小。上式还可计算压降分布。

由 $\Delta p_{11}+\Delta p_{12}=\Delta p_2$，得

$$K_1u_p\left(\ln\frac{r_0}{R}+\frac{4-\pi}{4}\right)+K_2u_p^2\left(\frac{r_0}{R}-\frac{\pi}{4}\right)=\frac{K_1}{2}\left(u_p+u_c\right)+\frac{K_2}{3}(u_p^2+u_pu_c+u_c^2) \tag{7-586}$$

空腔稳定时，力必然平衡，即向上的力等于向下的力，取如图 7-240 所示 R-r_0 半圆环形的控制体进行力平衡分析。

（1）控制体的重力

$$G=\rho gD\times\frac{\pi}{2}(r_0^2-R^2) \tag{7-587}$$

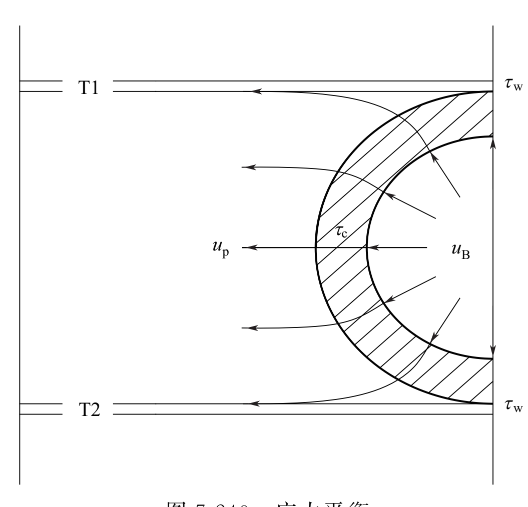


图 7-240　应力平衡

式中，G 为控制体重力，D 为床层厚度，R 为空腔尺寸，也是图 7-240 中控制体的内缘，r_0 是控制体外缘。

（2）气体流动对控制体的曳力

气体流动对整个控制体的曳力可分为两部分讨论：在控制体上半部分，气流曳力与颗粒移动方向相反，方向向上。考虑 R-r_0 控制体及其上的微元体 T1。气流从空腔向四周流动扩散至控制体外缘后呈水平流动，因此在垂直方向上这部分气流只对控制体有作用，对 T1 没有作用。

在 R-r_0 控制体下半部分，气流曳力与颗粒移动方向一致，方向向下。此力将作用于空腔下方颗粒层，空腔下部颗粒层也对控制体有支撑作用。由于颗粒床层运动［如空腔下层微元体（T2）是稳态的］，因此控制体下半部分的气流曳力与下层颗粒对控制体的支撑力相抵消，因此气体流动对 R-r_0 控制体的曳力只有上半部分的作用。

$$F=\int_R^{r_0}\left(-\frac{\Delta p}{\Delta r}\right)\frac{\pi}{2}D_r\mathrm{d}r=\frac{\pi}{2}D\int_R^{r_0}(K_1u_r+K_2u_r^2)r\mathrm{d}r \tag{7-588}$$

在竖直方向上，气流曳力等于

$$\cos(\pi/4)\times F \tag{7-589}$$

（3）控制体所受的摩擦力

控制体所受的摩擦力包括上流面的作用和侧壁的作用，也可分上半部分和下半部分。由于

下半部分的颗粒多是自上半部分落下堆积的，这一部分的作用可忽略。故

$$f_c=\tau_w D(r_0-R)+\tau_c\times\frac{\pi}{2}\left(r_0^2-R^2\right) \tag{7-590}$$

式中，$\tau_w=\sigma_x\tan\phi_w$，$\tau_c=\sigma_x\tan\phi_c$

所以，根据力平衡有下列等式：

$$G=\frac{\sqrt{2}}{2}F\pm f_c \tag{7-591}$$

在空腔增长过程中，气体将颗粒向四周推开，因此上式中摩擦力前应为负号；当空腔达到最大时，边界的颗粒向下移动，因而上式中摩擦力前应为“＋”号。将式(7-587)，式(7-588)，式(7-590）代入式(7-591）得

$$\left(\rho g-\frac{\tau_c}{D}\right)R^2-\left(\frac{4}{\pi}\tau_w+\sqrt{2}K_1u_pr_0\right)R+\sqrt{2}K_1u_pr_0^2-\rho g r_2^0+\frac{4}{\pi}\tau_w r_0$$
$$+\sqrt{2}K_2u_p^2r_0^2\ln\frac{r_0}{R}=0 \tag{7-592}$$

式(7-592）是一个关于 R 的二次方程，与式(7-578)、式(7-586）联立可解出 R。上述方程组是一个含多个参数的非线性方程组，给定平均流速 u_p 及物料参数ρ，D_p 等，则未知量只有 R 和 r_0，用高斯-赛德尔迭代法即可求解。由于空腔尺寸很小，可假设初值 $R=0.002$、$r_0=0.005$。

按上述模型可计算出不同错流气速下的空腔尺寸。图 7-241 是模型值与实验值的比较，其中应力的计算使用 Ginestra 和王保平建议的方法，以五个实验来检验模型，这些实验分别是：

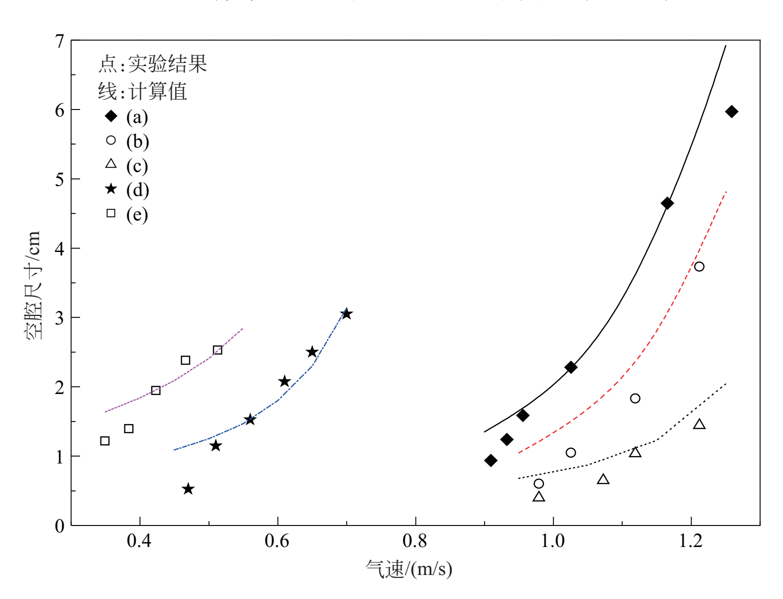


图 7-241　空腔尺寸模型计算值与实验值的比较

a. 以球形加氢催化剂为物料，壁面材料为约翰逊网，床层宽度 L 为 400mm；

b. 以球形加氢催化剂为物料，壁面材料为约翰逊网，床层宽度 L 为 200mm；

c. 以球形加氢催化剂为物料，壁面材料为约翰逊网，床层宽度 L 为 105mm；

d. 以小米为物料，壁面材料为约翰逊网，床层宽度 L 为 400mm；

e. 以小米为物料，壁面材料为丝网，床层宽度 L 为 400mm。

从图 7-241 中可见，空腔模型的计算值与实验数据吻合较好。

空腔尺寸也可以用无因次拟合的方法来计算：

$$\frac{R}{L}=f\left(\frac{D_{\mathrm{p}}}{L},\ \frac{\rho_{\mathrm{g}}}{\rho_{\mathrm{s}}},\ \frac{\rho_{\mathrm{g}}u_{\mathrm{p}}D_{\mathrm{p}}}{\mu},\ \frac{u_{\mathrm{p}}^{2}}{\mathrm{g}D_{\mathrm{p}}}\right) \tag{7-593}$$

式中，将颗粒直径与床层宽度相比，气体密度与颗粒密度相比成为无因次数，$\rho_{\mathrm{g}}u_{\mathrm{p}}D_{\mathrm{p}}/\mu$ 是颗粒雷诺数，$u_{\mathrm{p}}^{2}/(\mathrm{g}D_{\mathrm{p}})$ 为 Froude 数。

根据实验数据有如下关联式，见图 7-242。

$$\frac{R}{L}=9.782\left(\frac{D_{\mathrm{p}}}{L}\right)^{0.25}\left(\frac{\rho_{\mathrm{g}}}{\rho_{\mathrm{s}}}\right)^{0.56}\left(\frac{\rho_{\mathrm{g}}u_{\mathrm{p}}D_{\mathrm{p}}}{\mu}\right)^{0.13}\left(\frac{u_{\mathrm{p}}^{2}}{\mathrm{g}D_{\mathrm{p}}}\right)^{0.38}-0.2528 \tag{7-594}$$

按此式计算的空腔尺寸与实验值相差大多数在±25%以内。

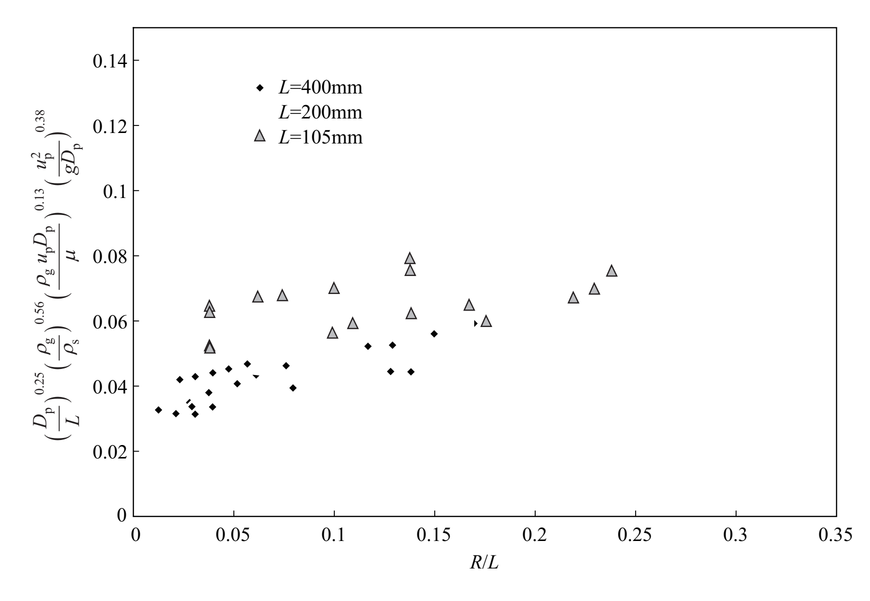


图 7-242　空腔尺寸的无因次关联

陈允华等建立床层宽度为 400mm 的冷模装置对比了各种模型的计算值与实验结果，见表 7-94。表中的实验以约翰逊网为壁面材料，床层宽度为 400mm，颗粒物料分别为氧化铝圆球、小米和球形加氢催化剂，其中本模型的计算中以 R 值设定于 7mm 以上（约 4 倍颗粒直

表 7-94　空腔初始形成时压降的模型计算值与实验值的比较 $\Delta P/L$　　单位：Pa/m

			氧化铝圆球	小米	球形加氢催化剂
实验结果			1843	1493	5708
计算结果	Ginestra	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho \mathrm{g}}{f\left(1+l\frac{\bar{f}L}{fD}\right)}$	1907	10056	4711
	Takahashi	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho \mathrm{g}}{2\tan\varphi(1-\varepsilon)}$	11748	10421	24125
	Wang	$\frac{\Delta P}{L}=\frac{\rho \mathrm{g}D/(1-\varepsilon)}{D(\tan\varphi_{\mathrm{u}}+\tan\varphi_{\mathrm{d}})+2Ll\tan\varphi_{\mathrm{c}}}$	2057	7400	4201
	Zhu's model	—	1816①	1625①	4680②

① $R\geqslant7$mm；②$R\geqslant9$mm。

径）作为空腔初始发生的判据，球形加氢催化剂由于直径较大，将 R 值设定于 9mm。从表中可以看出，除 Takahashi 的计算公式外，其余的研究者以及本章提出的模型对空腔形成的初始条件都比较接近。

从模型看，影响空腔尺寸的物性参数分为三类，分别对应于重力、气流曳力和摩擦力。各类参数的作用说明如下。

重力项：这类参数即颗粒堆积密度ρ，使用堆积密度大的颗粒可使空腔尺寸变小，即增加重力项参数值有利于减小空腔尺寸。

曳力项：这类参数包括空隙率 ε 和颗粒直径 D_p，增加曳力项参数值也可以减小空腔尺寸。

摩擦力项：这类参数包括颗粒与上流面摩擦角 ϕ_w，颗粒与侧壁摩擦角 ϕ_c 以及颗粒内摩擦角 ϕ_i，增加摩擦力项参数值不能减小空腔尺寸。

减小空腔尺寸的因素也能推迟空腔的发生，即颗粒堆积密度大、颗粒直径大、床层空隙率大、颗粒与壁面摩擦角小及内摩擦角小则不易发生空腔。

7.7.5.1.3　贴壁模型及模拟

贴壁是错流移动床的另一种非正常操作。错流气体水平流动增加了颗粒床层对气体流出面（称为下流面）的摩擦力，当错流气速超过一定值时，这一摩擦力增大至足以支持部分或全部颗粒质量而使颗粒不再下移，这一现象就称为“贴壁”。移动床内一旦出现贴壁现象，颗粒不能移出反应器再生而在床层内形成死区，将使催化反应恶化甚至中断生产，UOP 公司的连续重整技术在发展初期就曾遇到反应器内催化剂贴壁等问题。

前人对贴壁的研究也侧重于其临界发生条件，对矩形错流移动床贴壁现象研究的结果见于表 7-95。

表 7-95　前人关于矩形错流移动床贴壁发生条件的研究结果

研　究　者	方　程　式
Ginestra①	$\dfrac{\Delta P}{L}=\dfrac{\rho g}{f\left(1+l\dfrac{\bar{f}L}{fD}\right)}$
Mizukami	$\dfrac{\Delta P}{L}=\dfrac{\rho_b g}{\tan\phi_w}$
Wang	$\dfrac{\Delta P}{L}=\dfrac{\rho_b gD/(1-\varepsilon)}{D(\tan\phi_u+\tan\phi_d)+2Ll\tan\phi_c}\left(\dfrac{\xi}{\tan\phi_d}-1\right)$
Zhu	$\Delta P_0=\dfrac{\sigma_y}{\tan\phi_w\tan\phi_i}\cdot$

① 该公式原是计算空腔初始压降的，但在床层高宽比不大时可近似贴壁临界压降。

对贴壁的发展过程研究得不多，Ginestra 等认为贴壁过程是空腔发展的结果，王保平等预测贴壁厚度与压降呈线性关系。陈允华等建立如下模型定量描述贴壁。

假设压降为 ΔP 时，移动床内已发生贴壁，床内状态已达到平衡。建立如图 7-243 所示的坐标系：Y 方向竖直向上，为床层高度，起始面在错流区下端，X 方向与气流方向相反，为贴壁层厚度，起始面在下流面上，由力平衡，有：

$$(p_y+\mathrm{d}p_y)XD+\rho gXD\mathrm{d}y=p_y(X-\mathrm{d}X)D+(\Delta P+p_x)D\tan\phi_w\mathrm{d}y$$
$$+2p_x\tan\phi_c X\mathrm{d}y \tag{7-595}$$

式中，p_y、p_x 分别为垂直方向和水平方向的正应力，由于颗粒层静止，对应于其主动应力状态。略去二阶项并化简，得

$$X\times\frac{\mathrm{d}p_{y}}{\mathrm{d}y}+p_{y}\times\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}y}=(\Delta P+p_{x})\tan\phi_{w}+\frac{2p_{x}\tan\phi_{c}}{D}\times X-\rho gX \tag{7-596}$$

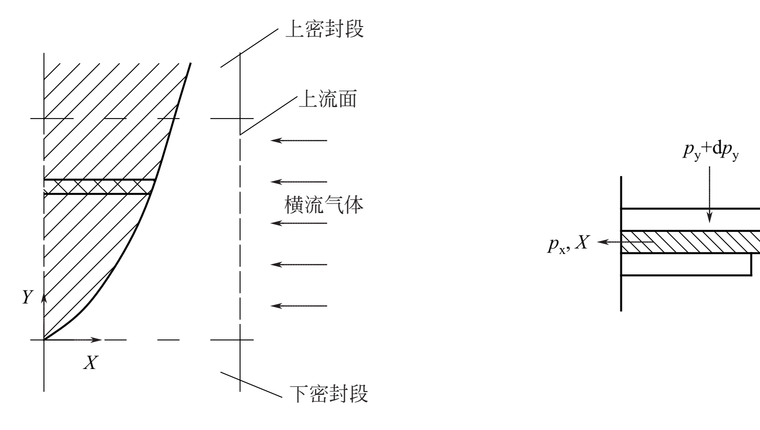


图 7-243　贴壁示意

假设贴壁颗粒层的应力恒定，不随高度而变化，则上式中 $\mathrm{d}p_{y}/\mathrm{d}y=0$，代入边界条件 $y=0$，$X=0$，即下部料封区不受错流气体影响，没有贴壁，则上式可解出

$$X=\frac{(\Delta P+p_{x})\tan\phi_{w}}{2p_{x}\tan\phi_{c}/D-\rho g}\times\left[\exp\left(\frac{2\tan\phi_{c}/D-\rho g}{p_{y}}y\right)-1\right] \tag{7-597}$$

式中，p_{y}、p_{x} 可用常用的 Janssen 公式计算

$$p_{y}=\frac{\rho g}{\tan\phi_{c}K_{a}}\times\frac{LD}{2(L+D)}\times\left[1-\exp\left(-\tan\phi_{c}K_{a}\times\frac{2(L+D)}{LD}H'\right)\right] \tag{7-598}$$

式中，$p_{x}=K_{a}p_{y}$；$K_{a}=\dfrac{1+\sin\phi_{i}}{1-\sin\phi_{i}}$

其中，H'为上部料封段中颗粒层的堆积高度，当上部料封区足够高时，颗粒层的应力趋于稳定，则

$$p_{y}=\frac{\rho g}{\tan\phi_{c}K_{a}}\times\frac{LD}{2(L+D)} \tag{7-599}$$

也可以将其无因次化，可将式(7-597) 化为

$$p_{y}\times\frac{L\,\mathrm{d}\left(\frac{X}{L}\right)}{H\,\mathrm{d}\left(\frac{y}{H}\right)}=(\Delta P+p_{x})\tan\phi_{w}+\left(\frac{2p_{x}\tan\phi_{c}}{D}-\rho g\right)L\times\frac{X}{L} \tag{7-600}$$

令 $L_{p}=X/L$，$h=y/H$ 得

$$p_{y}\times\frac{L}{H}\times\frac{\mathrm{d}L_{p}}{\mathrm{d}h}=(\Delta P+p_{x})\tan\phi_{w}+\left(\frac{2p_{x}\tan\phi_{c}}{D}-\rho g\right)LL_{p} \tag{7-601}$$

解得 $$L_{p}=\frac{(\Delta P+p_{x})\tan\phi_{w}}{(2p_{x}\tan\phi_{c}/D-\rho g)L}\times\left\{\exp\left[\frac{(2p_{x}\tan\phi_{c}/D-\rho g)L}{p_{y}L/H}h\right]-1\right\} \tag{7-602}$$

令$\overline{\Delta P}=\dfrac{\tan\phi_{w}\Delta P}{\rho gL}$，则上式可写为

$$L_{p}=\left(\overline{\Delta P}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{L}{D}\times\frac{\tan\phi_{c}}{\tan\phi_{w}}+1\right)\times\left[1-\exp\left(\frac{H}{L}\times2\tan\phi_{w}K_{a}h\right)\right] \tag{7-603}$$

可看出，在每一给定的高度 h 上，无因次贴壁厚度 L_p 与无因次压降$\overline{\Delta P}$成正比，而且 L_p 不是从零开始的。然而无因次压降$\overline{\Delta P}$必须大于临界值时才会出现贴壁。

将颗粒物性参数代入模型，则可计算出不同错流气速及压降下的贴壁厚度。以壁面材料为丝网的实验为例，模型计算值与实验值的比较见图 7-244，图 7-244 中 A，B，C 以小米为物料，床层宽度分别为 105mm，200mm 和 400mm 的情况，图 7-244 中 D 以球形加氢催化剂为物料，床层宽度为 105mm。为便于比较，图中的坐标均作了无因次化处理。图 7-244 的每种情况均以三种错流气速条件来检验，从实验可见，沿轴向的贴壁厚度并不是固定值，而是从床层下端沿床层高度方向逐渐增加，模型计算值也反应了这种变化，其与实验值基本相符。

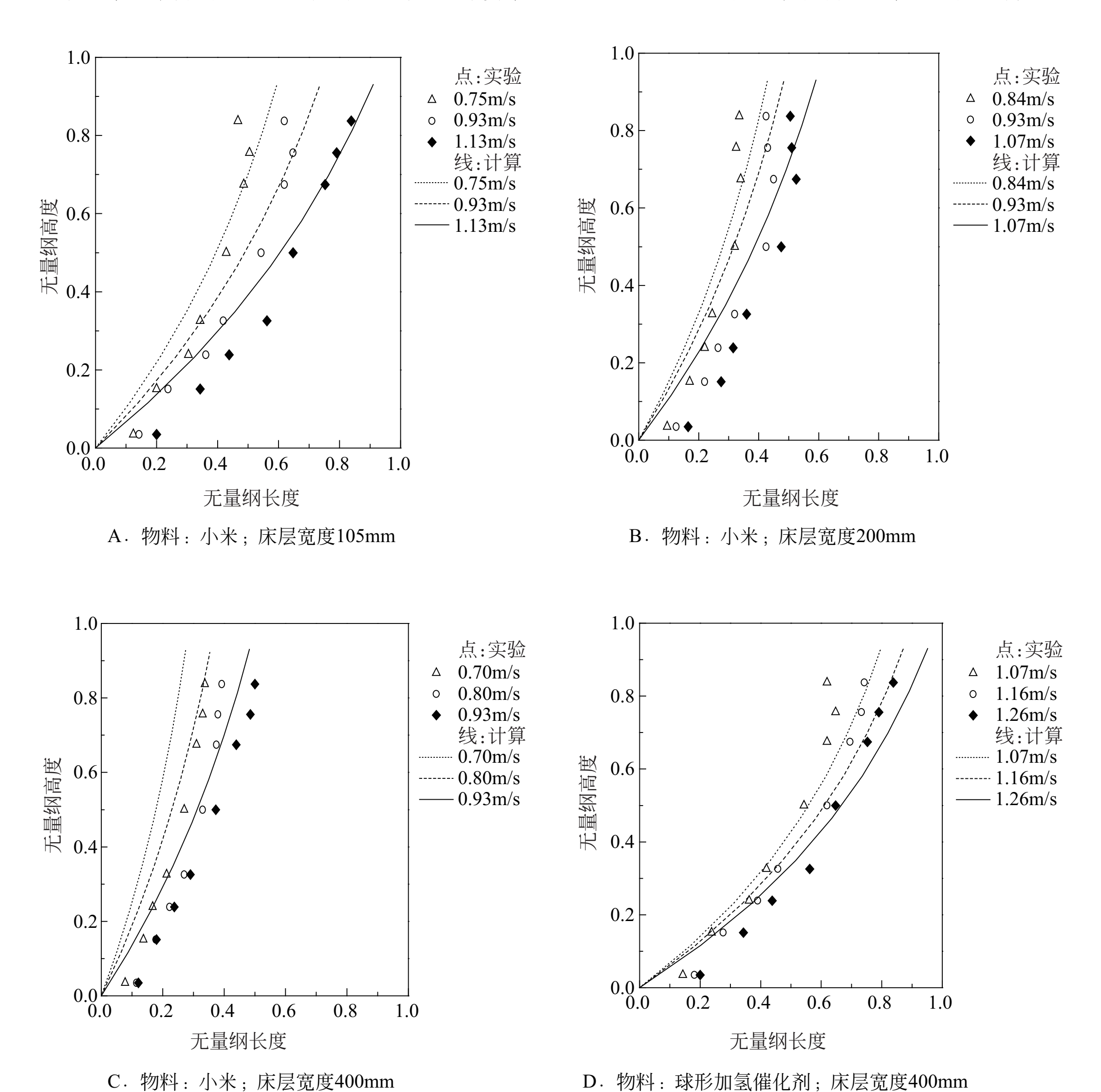


图 7-244 贴壁厚度模型计算值与实验的比较（壁面：丝网）

在方程(7-600) 中考虑 $X \to 0$，即当贴壁厚度很小时，这时颗粒层的应力为被动应力状态，略去无穷小项，即其中带 X 及贴壁颗粒层内主动态应力 p_x 的项，而主动应力 p_y 由被动态应力 σ_y 代替，则方程(7-599) 可化为

$$\sigma_{\mathrm{y}}\times\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}y}=\Delta P_{0}\tan\phi_{\mathrm{w}} \tag{7-604}$$

由于贴壁颗粒层由下流面的摩擦力支撑，在贴壁颗粒层的另一侧，运动的颗粒相当于不断堆积过程，$\mathrm{d}X/\mathrm{d}Y$ 则为颗粒安息角的正切，为减少参数，在此用在数值上几乎与其相等的内摩擦角正切代替，即 $\tan\phi_{\mathrm{i}}$，上式可写为

$$\Delta P_{0}=\frac{\sigma_{\mathrm{y}}}{\tan\phi_{\mathrm{w}}\tan\phi_{\mathrm{i}}} \tag{7-605}$$

贴壁临界压降可用式(7-605) 计算，贴壁临界气速则可近似由欧根公式从贴壁临界压降计算。要推迟贴壁现象的发生，提高移动床的操作气速范围，可选用堆积密度大、与壁面摩擦角小的颗粒。据报道奥地利 OMV 公司在希韦夏特炼油厂的 CCR 铂重整装置采用了 UOP 公司 R-264 催化剂，该催化剂的密度较大，在保持相同的反应器工作效率的同时，处理量可提高 10％～20％。

以上空腔和贴壁模型建立基础是矩形移动床，对于圆形截面移动床，应力及设备尺寸改用相应的计算公式即可。

主要符号说明

a_{s}　几何表面积/体积，$\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$

C_1　压力单位的转换因子

c_{pm}　反应物料的平均摩尔热容，kJ/(kmol・K)

$c_{\mathrm{p}i}$　每一种反应物的摩尔热容，kJ/(kmol・K)

D_{p}　当量直径≡$a_{\mathrm{s}}/6$，cm，m

G_{s}　质量流速，kg/s

ΔH　整个反应系统的反应热，kJ/mol

M_{F}　总进料的分子量

m_i　每一种反应物（包括反应物和产物）的摩尔流量，kmol/s

q_{p}　产热势，kJ

T_0　初始反应温度，K

T_1　进口的温度，K

T_2　出口的温度，K

u_{s}　空管横截面的表观速率，m/s

$X_{n\mathrm{a}}$　以关键组分 A 计的反应转化率

Y_{Ao}　关键组分 A 在进料中的摩尔分数

a　比表面积（相界面积/混合物体积），$\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$

a_{t}　每单位体积中填料的总面积，$\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$

a_{W}　每单位体积填料的润湿表面，$\mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3$

Bo　Bond 数$=gD^2\rho_{\mathrm{L}}/\sigma_{\mathrm{L}}$

c_{AL}　液相体积中 A 组分的含量，$\mathrm{kmol/m^3}$

c_{Ai}　液相体积中与 p_{A} 分压对应的平衡浓度，$\mathrm{kmol/m^3}$

C_{D}　曳力系数

c_{p}　产物浓度，$\mathrm{kmol/m^3}$

d_{B}　气泡直径，m

$\overline{d}_{\mathrm{B}}$　气泡离鼓泡反应器直径与稳定直径的几何平均值，m

D　反应器直径，m

D_{A}　组分 A 在液相中的扩散系数，$\mathrm{m^2/s}$

D_{Ag}　气相 A 组分的分子扩散系数，$\mathrm{m^2/s}$

D_{p}　填料的公称尺寸，m

F　填料因子，m^{-1}

F_0　进料流率，mol/s

g_{c}　重力加速度，$\mathrm{m/s^2}$

G　气体质量流速，kg/(m^2・s)

Ga　Galilei 数$=gD^3/v_{\mathrm{L}}^2$

G_{M}　单位塔截面上的气体衡分子流量，mol/(m^2・s)

G_{MI}　单位塔截面上的气体中惰性组分流量，mol/(m^2・s)

H　气液高度，m

H_{L}　液相高度，m

Ha　八田（Hatta）数，$Ha^2=\dfrac{kc_{\mathrm{Ai}}^{m}c_{\mathrm{BL}}^{n}a\delta_{\mathrm{L}}}{k_{\mathrm{AL}}ac_{\mathrm{Ai}}}$

H_{A}　组分 A 的亨利系数，Pa・$\mathrm{m^3}$/mol

M_{B}　液相组分 B 的分子量，kg/kmol

k　本征反应速率，$\mathrm{m^3}$/(mol・s)

k_{Ag}　组分 A 的气膜传质系数，mol/(m^2・Pa・s)

k_{AL}	组分 B 的液膜传质系数，m/s
L	液体质量流速，kg/(m^2·s)
L_{M}	单位塔截面上的液体衡分子流量，mol/(m^2·s)
L_{MI}	单位塔截面上的液体中惰性组分流量，(mol/m^2·s)
$u_{0\mathrm{g}}$	空塔气速，m/s
$u_{0\mathrm{L}}$	空塔液速，m/s
v_{g}	气相流率，m^3/s
v_{L}	液相体积流率，m^3/s
V_{E}	液面以上除雾沫用的分离空间，m^3
V_{g}	反应器中气相体积，m^3
V_{H}	顶盖部分所占的空间，m^3
V_{L}	反应器中液相体积，m^3
S_{T}	鼓泡反应塔的截面积，m^2
u_{t}	气泡自由浮升速度，m/s
W	空时收率，kmol 产物/(m^3·s)
a	比界面积，m^2/m^3
A_2	二相状态下的气-液比界面积，1/m
A_3	三相状态下的气-液比界面积，1/m
A_{t}	搅拌槽横截面积，m^2
B	桨宽，m
c_{p}	被搅液比热容，J/(kg·K)
c_{p}	定压比热容，J/(kg·K)
c	热载体比热容，J/(kg·K)
CMC	临界胶束浓度，kg/m^3
C_{e}^{*}	比混合能［定义式（7-105）］
C_{I}	悬浮剂种类的修正系数
C_{s}	搅拌剪切强度的修正系数
c_{V}	低分子物在液相中的浓度，kg/m^3
D	桨径，m
d	叶轮直径，m
d_{c}	内冷管外径，m
d_i	第 i 种尺寸的气泡直径，m
d_{p}	固体粒子的直径，m
d_{s}	螺杆直径，m
d_{32}^{0}	分散相体积分数等于零时的平均滴径，m
D	搅拌釜直径或槽径，m
D_{c}	螺旋管轮的平均轮径，m
D_{d}	导流筒内径，m
D_{e}	当量直径，m
D_{jo}	夹套外径，m
D_{R}	管束中的单管内径，m
D_{ji}	夹套内径，m
$\bar{D}_{\mathrm{t}}$	导流筒平均直径，m
E_{a}	引发反应活化能，kJ/kmol
f	流况系数
F	传热面积，m^2
F_{h}	热流截面积，m^2
Fr	弗劳德数
F_1	第一法向应力差，N/m^2
g	重力加速度，m/s^2
Gr	格拉晓夫数
h_{c}	被搅液对内冷管壁的表面传热系数，W/(m^2·K)
h_{j}	被搅液对夹套的表面传热系数，W/(m^2·K)
h_1	被搅液对传热面的表面传热系数，W/(m^2·K)
h_2	热载体对传热面的表面传热系数，W/(m^2·K)
H	表面传热系数，W/(m^2·K) 螺旋线深度，m
H_{G}	通气后液面高度，m
H_{S}	气体分布器的高度，m
I_0	引发剂浓度，kmol/m^3
k_i	第 i 层固体的热导率，W/(m·K)
$k_{\mathrm{L}}a$	容积传质系数，1/s
ks	Metzner 常数
K	总传热系数，W/(m^2·K)；流体的热导率，W/(m·K)
K_{b}	挡板系数
K_{e}	弹性系数，Ns^2/m^2
K_{p}	牛顿体在层流下的功率常数
K_{psu}	稠度系数，kg·s^{n-2}/m
K_{S}	搅拌假塑性流体时的 Metzner 常数
K_{y}	屈服值，Pa
K_{p}	链增长速率常数，m^3/(kmol·s)
$k_{\mathrm{t,d}}$	歧化终止速率常数，m^3/(kmol·s)
L	螺旋管的度或锚的直叶的高度，m
L_{h}	被热流润湿的边界，m
m	被搅液质量，kg
M	流变参数
$[M]_{\mathrm{P}}$	聚合物粒子中的单体浓度，kmol/m^3
n	流变参数
n_{B}	单层叶轮上的刮板数
n_{gi}	具有第 i 种尺寸的气泡个数

N 叶轮转速，r/s
N_A 阿伏伽德罗常数
N_A 通气数
Nu 努塞尔数
N_C 临界转速，r/s
N_F 泛点转速，r/s
N_P 功率数
N_{qd} 排量数
N_0 单位容积中的聚合物粒子数
N_S 叶轮的层数
P 搅拌功率，W；螺带的螺距，m
P_A 通气时的气体膨胀功耗，W
P_G 通气时的搅拌功率，W
P_{GS} 三相时的搅拌功率，W
P_0 不通气时的搅拌功率，W
Pr 普朗特数
P_n 数均相对分子质量
P_S 螺杆的螺距，m
P_V 单位体积搅拌功率，W
P_{VC} 临界悬浮转速下的单位体积搅拌功率，W
p^* 低分子物的蒸气压，Pa
Q 热流率，W
Q_d 叶轮的排量，m^3/s
Q_G 通气速率，m^3/s
Q_S 螺杆排量，m^3/h
r_a 轮毂半径，m
r 弹惯比（弹性力对惯性力之比）
R 搅拌器半径，m
Re 雷诺数
Re^* 广义雷诺数，表示惯性力与黏性力之比
R_i 引发速率常数，$m^3/(kmol \cdot s)$
R_p 聚合速率，$kmol/(m^3 \cdot s)$
s 桨间距，m
S 螺杆偏心安置时，螺杆外缘与槽壁的间隙，m；
蒸发表面积，m^2；悬浮剂浓度，kg/m^3；
S_e 有效乳化剂浓度，kg/m^3
S_M 吸附在单体滴表面上的乳化剂浓度，kg/m^3
t 时间，s，h
T 扭矩，Nm
被搅液和热载体之温差，K
夹套（或管）中热载体的恒定温度，K
T_1 夹套进口温度，K
T_m 达到规定混合均匀程度叶轮所需转的圈数
混合时间数
u 流速，m/s
u_G 表观气速，m/s
V 被搅拌液体的体积，m^3
V_L 液体体积，m^3
V_r 径向速度，m/s
V_t 气泡上升的终端速度，m/s
V_{zd} 叶轮区下端面上的轴向速度，m/s
W 锚的直边宽或螺带宽，m
刮板宽度，m
热载体质量，kg
Wi 韦森伯格(Weissenberg)数$\equiv Wi=\sigma_1 N/\eta_a$
z_0 叶轮区圆柱面上径向速度转捩的高度，m
Z 管束所包含的管数
a_b 单位体积气泡的表面积，m^2/m^3
A，A_T 床的截面积，m^2
b 化学计量系数
c_A 气相中反应组分 A 的浓度，$kmol/m^3$
$c_{A,b}$ 气泡相中组分 A 的浓度，$kmol/m^3$
$c_{A,c}$ 气泡云中组分 A 的浓度，$kmol/m^3$
$c_{A,e}$ 乳化相中组分 A 的浓度，$kmol/m^3$
$c_{A,s}$ 颗粒中固体反应组分的浓度，$kmol/m^3$
d_b 气泡直径，m
d_{eq} 气泡的当量直径，m
d_{or} 锐孔孔径，m
d_p 颗粒直径，m；
D 气体的分子扩散系数，m^2/s
D_c，D_T 床径，m
D_{or} 管径，m
E_z 气体组分的轴相有效扩散系数，m^2/s
f 频率，Hz
f_w 气泡尾涡的体积分数；
F_{be} 气泡相乳化相之间的相际转传质或气体交换系数，1/s
F_{je} 分布板射流区的相际转传质或气体交换系数，1/s
g 重力加速度，m^2/s
G 质量流率，kg/s
H 床层高度，m
H_m 静床高，m
H_{mf} 最小流态下的流化高度，m
H_f 流化高度，m
k_1 比反应速率常数，一级反应，1/s
k'_1 无量纲反应速率常数 $k'_1 \equiv k_1 L_{mf}$（1－

ε_{mf}）$/U_f$

k_1^* 无量纲反应速率常数 $k_1^* \equiv k_1 L/U_f$

K^* 细颗粒修正系数

L 床层高度，m

L_f 床层的膨胀高度，m

L_{mf} 最小流态化下床层高度，m

L_M 传质单元高度，m

L_j 射流高度，m

M 分子质量，kg

n 反应级数；
室（级）数

N 反应组分的摩尔数，kmol

N_{or} 孔数；

p 压强，Pa

p_d 分布板的压降，Pa

r 反应速率，kmol/（m^3・s）

r_b 气泡的半径，m

r_c 气泡云的半径，m

R 气体通用常数≡8.314J/（mol・K）

t 时间，s

T 温度，K

U_b 气泡的表观上升速度，m/s

U_e 乳化气的表观上升速度，m/s

U_f 表观流化气速，m/s

U_k 鼓泡流态化-湍流态化转变点下的表观流化气速，m/s

U_{mb} 起始鼓泡的表观流化气速，m/s

U_{ms} 最小节涌点下的表观流化气速，m/s

U_{tr} 湍流态化-快速流态化转变点下的表观流化气速，m/s

u_b 气泡上升速度，m/s

u_b 乳化气上升速度，m/s

u_t 颗粒的终端速度，m/s

v_p 颗粒速度，m/s

V 体积，m^3

V_b 气泡相的体积，m^3

V_c 气泡云相的体积，m^3

V_e 乳化相的体积，m^3

V_p 颗粒相的体积，m^3

W_p 颗粒速度，m/s

W_s 固体颗粒的加料速度，m^3/s

x 横向坐标

x_A 组分A的反应转化率

无量纲数群

Ar 阿基米德数 $Ar \equiv \rho_g g \Delta\rho d_p^2/\mu_g$

Fr 弗劳德数 $Fr \equiv \rho_s U_f/(g\Delta\rho_{d_p})$

Fr_{ms} 最小节涌点下的弗劳德数

N_M 气体的传质单元数 $N_M \equiv F_{be}\delta L_f/U_f$

N_{Mb} 气泡区的传质单元数 $N_M \equiv F_{be}\delta(L_i - L_j)/U_f$

N_{Mj} 分布板（射流）区的传质单元数 $N_{Mj} \equiv F_{je}L_j/U_f$

N_{MS} 节涌床中的传质单元数 $N_{MS} \equiv F_{je}\delta L/U_f$

N_R 反应单元数 $N \equiv kL_{mf}/U_f$

N_{Rb} 气泡区的反应单元数 $N_{Rb} \equiv k(L_{mf} - L_j)/U_f$

N_{Rj} 分布板（射流）区反应单元数 $N_{Rj} \equiv kL_j/U_f$

Pe 贝克来数

Re 雷诺数

X 传质单元数 $X \equiv F_{be}a_b\varepsilon_b L/\beta U_f$

a_e 单位质量催化剂中被润湿的表面积，m^2/kg

a_L 气-液相比界面积，m^2/m^3

a_p 液-固相比界面积，m^2/m^3

a_s 床层的催化剂比外表面，m^2/m^3

a_s 单位床层体积中与液体接触的总的几何外表面积，m^2/m^3

a_T 单位质量催化剂中被润湿总表面积，m^2/kg

$c_{A,i}$ 组分A在气-液界面液膜侧的浓度，kmol/m^3

$c_{A,L}$ 组分A在液体主体中的浓度，kmol/m^3

$c_{A,S}$ 组分A在固体颗粒外表面上的浓度，kmol/m^3

c_{pg} 气相的定压热容，kJ/（kmol・K）

c_{pL} 液相的定压热容，kJ/（kmol・K）

C_s 固体与液体的质量比，%

d_e 颗粒的等效直径，m

d_p 催化剂粒子的等比表面的当量直径，m

d_t 床径，m

d_R 反应器直径，cm，m

$E\ddot{o}$ Eötvos 数，$E\ddot{o} = \rho_L g d_p^2/\sigma_L$

E_G 气相能量消耗，$E_G = \left(\frac{\Delta P}{\Delta z}\right)_{LG} U_G$

E_s 悬浮反应器中的固体的轴向扩散系数，m^2/s

Ga_L 液体的 Galileo 准数，$Ga_L = d_p^3 \rho_L^2 g/\mu_L^2$

Ga_L^* 修正 Galileo 准数，是重力和压力梯度对黏性力之比（式 7-452）

G_L 液体的质量流速，kg/s

G_{Lm} 确保 f 为 1 的最小液体质量流速，kg/s

h_d 动持液量，m^3/m^3

h_I 分内持液量，m^3/m^3

h_s 静持液量，m^3/m^3

H_A 亨利系数，$Pa \cdot m^3/mol$

H_0 未流化时床层高度，m

k_c 反应速率常数，1/s

k_G 气-液界面气相侧的传质系数，$mol/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$

$k_{L,A}$ A 向液相内的传质系数，m/s

$k_{L,g}$ 气-液界面液相侧的传质系数，m/s

$k_{L,S}$ 液-固界面液相侧的传质系数，m/s

k_0 宏观反应速率常数，$mol/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$

k_{sa} A 固相表面的传质系数；m/s

N 转速，r/s

$p_{A,g}$ 组分 A 在气相主体中的压力，Pa

$p_{A,i}$ 组分 A 在气-液界面气膜侧的压力，Pa

Pe_L $Pe_L = U_L d_p / E_L$

R_A 宏观反应速率，$mol/(m^3 \cdot s)$

Re_G 以颗粒直径和气相实际速度计算所得的雷诺数，$Re_G = U_G \rho_G d_p / [\mu_G (1-\varepsilon)]$

Re_G 以颗粒直径和气相表观速度计算所得的雷诺数，$Re_G = \dfrac{U_G d_p \rho_G}{\mu_G}$

Re_L 以颗粒直径和液相实际速度计算所得的雷诺数，$Re_L = U_L \rho_L d_p / [\mu_L (1-\varepsilon)]$

Re_L 以颗粒直径和液相表观速度计算所得的雷诺数，$Re_L = \dfrac{U_L d_p \rho_L}{\mu_L}$

u_B 悬浮物系中的气泡群上升速度，m/s

u_{B0} 不含固体的气液系中的气泡群上升速度，m/s

U 流体的表观速度，m/s

U_G 气相的表观流速，m/s

U_L 液相的表观流速，m/s

V_L 液体量，m^3

W 固体含量，kg/Lm^3

We_G 气体的 Weber 准数，$We_G = U_G^2 d_p \rho_G / \sigma_L$

We_L 液体的 Weber 准数，$We_L = U_L^2 d_p \rho_L / \sigma_L$

a 气泡比表面积，m^{-1}

A 模型参数，式(7-540)

AF 加速因子

$C_{D,large}$ 大气泡相与液相之间的曳力系数

$C_{D,small}$ 小气泡相与液相之间的曳力系数

D_T 反应器直径，m

C_i 渣油中杂质组分 i 的浓度，μg/g

$c_{i,in}$ 组分 i 的进口浓度

$c_{i,out}$ 组分 i 的出口浓度

d_b 气泡直径，m

$d_{b,large}$ 大气泡直径，m

$d_{b,small}$ 小气泡直径，m

D_t 反应器直径，m

DF 密度修正因子

$E\ddot{o}$ Eötvös 数，$E\ddot{o} = \dfrac{g(\rho_L - \rho_G) d_b^2}{\sigma_L}$

E_s 固相轴向扩散系数，m^2/s

f 每次催化剂置换率

Fr 弗劳德数，无量纲

g 重力加速度，m/s^2

H 床层膨胀高度，m

H_0 静床高度，m

H_{H_2} 氢气亨利常数

HDCCR 加氢脱康氏残炭反应

HDNi 加氢脱镍反应

HDS 加氢脱硫反应

HDV 加氢脱钒反应

HDCCR 加氢脱残炭反应

$k_{a,i}$ 组分 i 的反应速率常数指前因子

$k_{d,i}$ 组分 i 的失活速率常数指前因子

k_1 液相传质系数，m/s

$LHSV$ 液时空速，h^{-1}

M Morton 数，$M = \dfrac{g\mu_L^4 (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2 \sigma_L^3}$

n Richardson-Zaki 指数

n_1 反应级数

n_2 催化剂初期失活因子

n_3 催化剂中期失活参数

R 理想气体常数，$J/(mol \cdot K)$

W_m 催化剂的金属沉积率

Re Reynolds 数，$Re = \dfrac{d_b V_b \rho_L}{\mu_L}$

SF 尺度缩放因子

t_r 催化剂运转时间，h

T 温度，K

U 气体表观速度，m/s

U_p 颗粒沉降速率，m/s
U_{trans} 流型从鼓泡流过渡为湍动流的转变速度，m/s
U_t 颗粒最终沉降速率，m/s
V_b 气泡上升速度，m/s
V_b^0 单一、孤立气泡的上升速度，m/s
$V_{b,large}$ 大气泡上升速度，m/s
$V_{b,small}$ 小气泡上升速度，m/s
$V_L(r)$ 液体速度沿径向的分布，m/s
$V_L(0)$ 液体中心线速度，m/s
W_m 催化剂的金属沉积率
Δz 领先气泡与尾随气泡之间的距离，m
D 移动床床层厚度，m
D_p 颗粒直径，m
F 气体对颗粒层的曳力，N
f 气体与管壁的摩擦系数，N
f_c 颗粒与侧壁的摩擦系数，N
G 控制体的重力，N
H 错流区高度，m
H' 上部料封段高度，m
H'' 下部料封段高度，m
K_1 欧根方程参数，$K_1=150\{[(1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3](\mu/D_p^2)\}$
K_2 欧根方程参数，$K_1=150\{[(1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3](\mu/D_p^2)\}$
L 移动床床层沿气流方向的宽度，m
ΔP 过床压降，Pa
ΔP_0 贴壁的临界压降，Pa
ΔP_1 从上流面到 r0 平面的压降，Pa
ΔP_{11} 空腔内缘流至外缘的压降，Pa
ΔP_{12} 空腔控制体外缘至 r0 平面的压降，Pa
ΔP_2 未有空腔处从上流面至 r0 平面的压降，Pa
ΔP_{L-r0} 从 r_0 平面至下流面的压降，Pa
ΔP_{r0} 从上流面至 r_0 平面的压降，Pa
p_x 主动态颗粒层水平方向应力，Pa
p_y 主动态颗粒层垂直方向应力，Pa
R 空腔尺寸，m
r 半径，m
r_0 控制体外径，m
$T1$ 控制体上方的微元体
$T2$ 控制体下方的微元体
u_B 空腔内气体的速度，m/s
u_c 上流面未有空腔处气体速度，m/s
u_p 错流区气体的平均速度，m/s
u_r 空腔控制体内半径为 r 处的气速，m/s
X 坐标系逆气流的水平方向
x 沿 X 方向的距离，m
Y 错流区颗粒层高度，m

上、下标

* 平衡值
G、g 气相
i 渣油杂质组分编号（S，N，CCR，Ni，V）或迭代次数
L、l 液相
s 固相
lb 大气泡
sb 小气泡
tran 过渡区
p 颗粒
Lmf 液相最小流化状态
Gmf 气相最小流化状态

希腊字母

α 床层特性的常数（表 7-3）
β 流体特性的常数（表 7-3）
ε 床层空隙率
μ 黏度，g/(cm·s)，kg/(m·h)
ρ_f 流体密度，g/cm^3，kg/m^3
ρ_L 液体密度，kg/m^3
μ 黏度，$N\cdot s/m^2$
σ 表面张力，N/m
ε_g 气含率（气体体积/混合物体积）
ε_{0g} 液体不作连续流动时的静态气含率
σ_C 填料的临界表面张力，N/m
δ_L 液膜厚度，m
ρ_G 气体密度，kg/m^3
Ψ 液体密度的校正因子，系水密度与液体密度之比
ζ 体系的物性校正因子
ρ_B 液相组分 B 的密度，kg/m^3
α 粘釜物混入因子
β 体积膨胀系数，K^{-1}
δ_i 第 i 层固体的厚度，m
ε 单位质量被搅液消耗的搅拌功率，W/kg
$\bar{\varepsilon}$ 全槽平均单位质量能量耗散，W/kg
ϕ_{av} 全槽的平均固相体积分数
ϕ_v 固体的体积分数

ϕ_{vc}　固体的最大体积分数

ϕ^*　分散相对连续相的体积比

φ　螺旋叶片的升角，(°)

ϕ_c　连续相的体积分数

ϕ_d　分散相的体积分数

$\dot{\gamma}$　剪切率，s^{-1}

Γ　无量纲扭矩

η　剪切黏性率，又常称为黏度，Pa·s

η_a　表观黏度，Pa·s

η_c　连续相黏度，Pa·s

η_d　分散相黏度，Pa·s

η_r　相对黏度

η_{pl}　塑性黏度，Pa·s

η_{sp}　比黏度

η_w　流体在壁温下的黏度，Pa·s

ν　液体的运动黏度，m^2/s

θ_m　混合时间，s

ρ　液体的密度，kg/m^3

ρ_a　操作状态下空气的密度，kg/m^3

ρ_c　连续相密度，kg/m^3

ρ_d　分散相密度，kg/m^3

ρ_G　气体密度，kg/m^3

ρ_p　固体粒子的密度，kg/m^3

σ　界面张力，N/m

σ_1　第一法向应力系数，Ns^2/m^2

τ　剪应力，Pa

τ_c　单位体积连续相所具有的湍流能或作用到液滴单位表面积上的力，N/m^2

τ_d　单位体积分散相中的黏性能或液滴中的黏性应力，N/m^2

$\tau_{11}-\tau_{22}$　第一法向应力差，Pa

ω　角速度，1/s

α　气泡速度对乳化速度的比值 $\alpha \equiv u_b/u_e$

β　表观气泡相气速对表观乳化相气速的比值 $\beta \equiv (U_f - U_{mf})/U_f$

Δp　压降，Pa

γ_s　气泡相总固体颗粒的体积分数

δ_b　气泡相体积地流化床层体积的比值 $\delta_b \equiv (L_f - L_{mf})/L_f$

ξ　无量纲流化床层高度，$\xi \equiv L_f/L_{mf}$

ε　流化床层的空隙率

ε_b　气泡相的空隙率

ε_e　乳化相的空隙率

ε_{mf}　最小流态化下的床层空隙率

ε_p　固体颗粒的空隙率

ρ_g　气体的密度，kg/m^3

ρ_f　流化床层的密度，kg/m^3

ρ_{mf}　最小流态化下的床层密度，kg/m^3

ρ_p　颗粒密度，kg/m^3

ρ_s　固体颗粒的密度，kg/m^3

θ　角度，(°)

μ_g　气体黏度，Pa·s

ϕ_b　气泡相中固体颗粒占据流化床层的体积分数

ϕ_e　乳化相中固体颗粒占据流化床层的体积分数

β_L　床层空隙率（容积荷液分率）或以床层为基准的持液量，m^3/m^3

ρ　流体的密度，kg/m^3；

ρ_g　气体的密度，kg/m^3

ρ_G　气相的密度，kg/m^3

ρ_L　液相的密度，kg/m^3

ρ_s　固体的密度，kg/m^3

ρ_{SUS}　液体的密度，kg/m^3

ρ_w　水的密度，kg/m^3

ε　床层的空隙率

ε_g　气相所占的体积分数

ε_l　液相所占的体积分数

ε_s　反应器中的固体含量（体积），%

ε_{s0}　反应器高度 $L=0$ 处的固体含量（体积），%

δ　液囊厚度，m

λ_G　气相的热导率，W/(m·K)

λ_L　液相的热导率，W/(m·K)

μ　流体的黏度，$N \cdot s/m^2$

μ_w　水的表面张力，N/m

σ_c　催化剂粒子的临界表面张力，N/m^2

σ_L　液体的表面张力，N/m^2

σ_w　水的黏度，$N \cdot s/m^2$

η　催化剂的有效系数

Ψ　润湿填充物的填充表面系数

α_i　总活性系数

$\alpha_{1,i}$　催化剂初期活性系数

$\alpha_{2,i}$　催化剂中期活性系数

β　模型参数

ε　气含率

η	催化剂活性	ρ	颗粒堆密度，kg/m^3
μ_L	液体黏度，Pa・s	ρ_g	气体的密度，kg/m^3
υ_L	液体运动黏度，m^2/s	ε	颗粒孔隙率
ρ_G	气相密度，kg/m^3	ϕ_c	颗粒与侧壁的摩擦角，degree
ρ_L	液相密度，kg/m^3	ϕ_i	颗粒的内摩擦角，degree
ρ_s	催化剂密度，kg/m^3	ϕ_w	颗粒与上流面及下流面的摩擦角，degree
σ_L	液体表面张力，N/m	σ_x	水平方向的正应力，Pa
τ	催化剂置换周期，h	τ_c	侧壁对控制体的剪应力，Pa
α，β	欧根公式系数$\alpha=150$，$\beta=1.75$	τ_w	上流壁对控制体的剪应力，Pa

参 考 文 献

[1] 危险化学品安全技术全书．北京：化学工业出版社，1997.
[2] 国家医药管理局上海医药设计院编．化工工艺设计手册（上，下）．第二版．北京：化学工业出版社，1996.
[3] 世界化学反应工程新进展．北京：烃加工出版社，1988.
[4] Carberry J J. Chemical and Catalytic Reactor Engineering. New York：McGrars-Hill，1976.
[5] Howard F. Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics. New York：Butterworth Publishers，1990.
[6] Wakao N，Kaguei S. Heat and Mass Transfer in Packed Beds. New York：Gordon and Breach Science Publishers，1982.
[7] 袁一主编．化学工程师手册．北京：机械工业出版社，1999.
[8] Froment G F，Bischoff K B. Chemical Reactor Analysis and Design. New York：Wileg，1979.
[9] Temperature Monitoring of a Fixed-bed Catalytic Reactor. USP 5192132，1993.
[10] 俞安然编．反应器的自动调节．北京：化学工业出版社，1985.
[11] Rase H F. Chemical Reactor Design for Process Plants，vol 1，2. 1977.
[12] Ponzi P R，Kaye L A. AIChE J. 1981，27（3）：442.
[13] 洪若瑜，李洪钟．径向流固定床数学模型研究进展．化工冶金，1996（4）：17.
[14] Tubular Reactor and Method. USP 5161605，1992.
[15] Andrzej Stankiewicz. 列管式固定床反应器模拟与设计进展．化学工程，1990，18（6）.
[16] 陈光荣．环氧乙烷反应器系统的技术特点及新进展．扬子石油化工，1990：2.
[17] Kramers H，Westerterp K P. Elements of Chemical Reactor Design and Operations. Amsterdam：Netherlance University Press.，1963.
[18] Astarita G. Mass Transfer with Chemical Reaction. New York：Elsevier，1967.
[19] Danckwerts P V. Gas-Liquid Reactions. New York：McGraw-Hill，1970.
[20] Treybel R E. Mass-Transfer Operations. 2nd ed. New York：McGraw-Hill，1968.
[21] Whitman W K. Chemical & Met. Eng，1923，29：147.
[22] Lewis W K，Whitman W G. Ind. Eng. Chem，1920. 16，1215.
[23] 八田四次郎．反应生伴吸收．日刊工业新闻社，1957.
[24] van Krevelen D W，Hoftizer P J. Rec. Trav. Chim. PaysBas，1948，67，563.
[25] 田腈夫等．化学工学，1964（1）：79.
[26] Calderbank P H. Trans. Inst. Chem. Eng.（London），1959，37：173.
[27] Miller D N. AIChE J. 1974，20：445.
[28] Lamont J C，Scott D S. Can. J. Chem. Eng，1996，44：201.
[29] Cichy P T，Rnssell T W F. Ind. Eng. Chem，1969，61（8）：15.
[30] Akita K，Yoshida F. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop，1974，13：84.
[31] Danckwerts P V. Gas-Liquid Reactions. New York：McGraw-Hill，1970.
[32] Caderbank P M. Trans. Inst. Chem. Eng.（Londow），1958，36：443.
[33] Fair J R. Chem. Eng. 1967（July 3）：67；1967（July 17）：207.
[34] Harmathy T. AIChE J，1960，6：281.

［35］ Towell G D，Strand C P. Ackerma G H. AIChE Chem. Eng. （London） Symposium Series，1965，No. 10：97.

［36］ Onad K A，Takeuchi H. Okumoto Y，J. Chem. Eng. （Japan），1968，1：56.

［37］ Onada K，Sada E，Takeuchi H，J. Chem. Eng. （Japan），1968，1：62.

［38］ Eckert J S. Chem. Eng. Prog，1966，62（1）：59.

［39］ Design Information for Packed Towers，Bull. DC-10，Norton Chemical Process Products Dev. Akron，Ohio：1967.

［40］ Van Winkle M. Distillation. New York：McGraw-Hill，1967.

［41］ Eckert J S. Oil Gas J，1970（August 24），58.

［42］ Hughmar G A K. Ind. Eng. Chem. P. D. D，1967，6：218.

［43］ Akita K，Yoshida F，Ind. Eng. Chem. P. D. D，1973，12：1276.

［44］ Froment G F，Bischoff B K. Chemical Reactor Analysis and Design. New York，Wileg，1979.

［45］ van Winkle M. Distillation. New York：McGraw-Hill，1967.

［46］ 陈乙崇主编．搅拌设备设计．上海：上海科学技术出版社，1985.

［47］ 瑞士 LIST 公司产品目录，1992.

［48］ 国進治著，马继舜等译．混合原理与应用．北京：化学工业出版社，1984.

［49］ （日）井上一夫，太田惠久，富澤藤利等．高效重合反应装置の开发．化学工学，55（6），1991：5～38.

［50］ 日本住友重机产品目录.

［51］ Perry R H，Green D W. Perry’s Chemical Engineer’s Handbook，Six Edition. New York：McGraw-Hill Publishing Co.，1984.

［52］ 王凯编．非牛顿流体的流动、混合和传热．杭州：浙江大学出版社，1988.

［53］ 徐世艾．气液固三相搅拌设备研究（博士论文）．杭州：浙江大学，1999.

［54］ 莱宁（Lightnin）公司产品目录，1992.

［55］ Robin 公司产品目录，1992.

［56］ Chemineer 公司产品目录，1992.

［57］ 村上泰弘．重合反应装置．化学装置，1995，（3）：30.

［58］ LIST 公司产品目录，1994.

［59］ 島田隆文，大本節男，近藤正烨等．新型セルフクリーニング式重缩合反｣器の开發．三菱重工技報，1993，30（1）：1.

［60］ 三菱重工产品目录，1995.

［61］ 西見睛行，井上智夫，金森赖之等．“バイボラック”（高分子重合反应装置）の性能特性．住友重機械技報，1993，41（121）：91.

［62］ EKATO 公司产品目录，1992.

［63］ 倉津正文，西見睛行，彌富隆一等．スーパーブレド（同芯 2 轴型搅拌槽）の能特性．住友重機械技報，1994，42（124）：82.

［64］ 毛德明．多层桨搅拌釜内流动与混合的基础研究：［博士学位论文］．杭州：浙江大学，1998.

［65］ Ulbrecht J. Mixing of Viscoelastic Fluids by Mechanical Agitation. Chemical Engineering，1974，June：347～353.

［66］ White J L，Chankraiphon S，Ide Y. Trans. of the Society of Rheology，1977，21（1）：1.

［67］ Carreau P J，Patterson J，Yap C Y. Mixing of viscoelastic Fluids with Helical Ribbon Agitators. Canadian Journal of Chem. Eng.，1976，54：135～142.

［68］ 村上泰弘．重合反｣装置の基礎と解析（日）．東京：培风馆，1976.

［69］ 翁志学，黄志明，李允明．湍流搅拌釜多层桨层间距对搅拌物性的影响．化学工程，1984：267～273.

［70］ 王凯，孙建中编．工业聚合反应装置．北京：中国石化出版社，1997.

［71］ 王英琛等译，欧休（美）著．流体混合技术．北京：化学工业出版社，1991.

［72］ 王凯，孙建中．工业聚合反应装置．北京：中国石化出版社，1997.

［73］ 翁志学，黄志明等．挡板对搅拌特性影响的研究．化工学报，1984（3）：267～273.

［74］ 化学工学会（日）编．攪拌・混合．東京：焬書店，1990.

［75］ 翁志学，黄志明，李允明．湍流搅拌釜多层桨层间距对搅拌特性的影响．化学工程，1983，（6）：1～7.

［76］ F. Lianfang（冯连芳），W . Kai（王凯），W. Wenqing（王文清）. Agitation Characteristics of Brumagin Impel-

ler. Proceedings of 7th European Congress on Mixing，September 18～20，1991，Bruugge-Belgium：103～110.
［77］ 毛德明．多层桨搅拌釜内流动与混合的基础研究：［博士学位论文］．杭州：浙江大学，1998.
［78］ 王凯．非牛顿流体的流动、混合和传热．杭州：浙江大学出版社，1988.
［79］ Prudhomme P K et al. AIChE J，1984，30（3）：485.
［80］ 王凯，朱秀林，潘祖仁．锚式搅拌槽中高粘弹性流体的流速分布及其功率消耗．化工学报，1989，（6）：710～719.
［81］ 朱秀林，王凯，潘祖仁．螺带桨叶在粘弹性液体中的搅拌功率．化工学报，1989，（5）：626～634.
［82］ Ulbrecht J. Mixing of Viscoelastic Fluids by Mechanical Agitation. Chemical Engineering，1974，June：347～353.
［83］ 山本一夫（日）．槽型反梀器における攪拌論，编入：井本立也等编，重合の反梀工学，京都：化学同人，1968.
［84］ 山本一夫（日）．攪拌装置．改订二版．東京：化学工业社，1984.
［85］ Carreau P J，Patterson J，Yap C Y. Mixing of Viscoelastic Fluids with Helical Ribbon Agitators. Canadian Journal of Chem. Eng.，1976，54：135～142.
［86］ Bondy F，Lippa S. Chem. Eng，1983，April，4：62.
［87］ 佐野雄二等．化学工学论文集，1978，（2）：158.
［88］ 佐野雄二等．化学工学论文集，1981，（3）：253.
［89］ 闵卫国，徐步泉，宋秋安，王凯．合成橡胶工业，1987，10（3～5）：313.
［90］ 王凯编．非牛顿流体的流动、混合和传热．杭州：浙江大学出版社，1988.
［91］ 唐福瑞，顾掊韵，孙建中．化工学报，1983，（4）：389.
［92］ Wang Kai，Yu Shenyao. Chem. Eng. Sci，1989，（1）：33.
［93］ Heilein H W，Sandall O C. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop，1972，11（4）：490.
［94］ Nagata S，Nishikawa M et al，J. Chem. Eng. Japan，1972，5（2）：187.
［95］ 闵卫国．高黏度液体在搅拌槽中的传热：［硕士论文］．杭州：浙江大学，1987.
［96］ 李维炯，冯连芳，王凯．合成橡胶工业，1992，15（2）：120.
［97］ Pressindustria 公司的产品目录，1991.
［98］ 尾花英郎著. 热交换器设计手册．徐忠权译．1982：488.
［99］ Frederick C H，Afred Kwong. Chem. Engng，1973，80（17）：94.
［100］ 于鲁强．刮壁式搅拌器的流场传热和功耗：［硕士学位论文］．杭州：浙江大学，1993.
［101］ 日本专利．特开昭 59-50961.
［102］ 瓦西列佐夫等著. 搅拌设备．姚兆生译．北京：化学工业出版社.
［103］ Skelland H P，Leung L S. Britich Chem. Engng，1962，7（4）：264.
［104］ Leung L S et al. Trans. Instn Chem. Engrs，1967，45：T179.
［105］ Trommelen A M，Beek W J. Chem. Eng. Sci，1971，26：1977.
［106］ Skelland H P，Oliver D R，Tooke S. British Chem. Engng，1962，7（3～5）：346.
［107］ Bott T R，Romero J J B. Canadian Journal of Chem. Eng，1963（Oct.）：213.
［108］ Sykora S et al，Collection Czechoslov. Chem. Commun，1968，33：518.
［109］ Trommelen A M. Trans. Instn Chem. Engrs，1967，45：T176.
［110］ Trommelen A M et al，Chem. Eng. Sci，1971，26：1987.
［111］ Kool J. Trans. Instn. Chem. Engrs，1986，36：253.
［112］ 化学工学会编．攪拌·混合．東京：煬書店，1990.
［113］ Einenkel W D. Ger. Chem. Eng，1980，3：118.
［114］ 古川敬信．日立評論，1984，66（12）：915.
［115］ Gates L E，Morton J R，Fondy P L. Chem. Eng，1976，May24：144.
［116］ Chudacek M W. Chem. Eng. Sci，1985，40：385.
［117］ 倉津正文，三島守等．住友重機械技報（日），1990，38（114）：58～62.
［118］ Shaw J A. Chemical Engineering Progress 1994（Feb.）：45.
［119］ Robin 公司产品目录，1991.
［120］ Zwietering T N. Chem. Eng. Sci，1958，8：244.
［121］ Oldshue J Y. Fluid Mixing Technology，Chemical Engineering Sers. New York：McGraw-Hill Pub. Co.，1983.

[122] Buurman C，Resoort G，Plaschkes A. Chem. Eng. Sci，1986，41：2865.
[123] Ali A M et al. Chem. Eng. Commun，1981，10：205.
[124] Calabrese R V，Chang T P K，Dang P T. AIChE. J，1986，32（4）：657.
[125] Brown D E. Chem. Eng. Sci，1972，27：577.
[126] Chen H T，Middleman S. AIChE J，1967，13：989 .
[127] Coulaloglou C A，Tavlarieds L L. AIChE J，1976，22（2）：289.
[128] 王凯，孙建中 . 工业聚合反应装置 . 北京：中国石化出版社，1997.
[129] Kneule F. Chem. Ing. Tech，1956，28：221.
[130] Shinnar R. InE. ng. Chem，1961，53：479.
[131] SkellanE A H P，Seksalia R. InE. ng. Chem. Process Des. Dev，1978，17（1）：56 .
[132] Brown D，Pitt K. Proc. Chemeca′70，Melbourn，Syeney：1970：83.
[133] Mlynek Y，Resnick W. AIChE J，1972，18：122.
[134] Perry R H，Green D W. Perry′s Chemical ngineer′s HanEbook. Sixth Eition. New York：McGraw-Hill Publishing Co.，1984 .
[135] 韩杰 .［硕士学位论文］. 上海：华东理工大学，1984.
[136] 杨利民 .［硕士学位论文］. 杭州：浙江大学，1986.
[137] Lee J C，Taskorn P P. Proc. 3rd ur. Conf. Mixing. York，nglanE，1979，1：157.
[138] Lee J M，Soong Y. InE. ng. Chem. Proc. Des. Dev.，1985，24：118.
[139] Van′t Riet K，Smith J M. Chem. ng. Sci.，1975，30：1093.
[140] Westerterp K R et al，Chem. ng. Sci.，1963，18：157.
[141] Smith J M et al. Proc. of 2nE urop. Conf. Mixing，1977，F4-51.
[142] Nienow A W et al. Proc. of 5th urop. Conf. Mixing，1985，143.
[143] Warmoeskerken M M C G，Smith J M. Chem. ng. Sci，1985，40：2063.
[144] Warmoeskerken M M C G，Smith J M. ProceeEing of 3rdWorlE Conf. of Chem. ng，1986 8K-201：350.
[145] Warmoeskerken M M C G，Smith J M. Proc. of 4th urop. Conf. Mixing，1982：237.
[146] Michel B J，Miller S A. AIChE J，1962，8：262.
[147] CalEerbank P H. Trans. Inst. Chem. ng，1958，36：443.
[148] Barigou M，Greaves M. Chem. ng. Sci，1992，47：2009.
[149] Miller D N. AICh J，1974，20：445.
[150] OlEshue J Y，Bimbinet J J. Chem. ng. Prog，1977，73：86.
[151] Figueiredo M M，Calderbank P H. Chem. Eng. Sci，1979，34：333.
[152] Yung C N et al，Canada J. Chem. Eng，1979，57：143.
[153] Loiseau B，Midox N. AIChE J，1977，23：931.
[154] Sridhar T，Potter O E. EC Proc. Des. Dev，1980，19：21.
[155] Linek V et al. Chem. Eng. J，1987，34：11.
[156] Panja N C，Rao D P. Chem. Eng. Res. Des，1991，69：302.
[157] Van′triet K. IEC Proc. Des. Dev，1979，18：357.
[158] Warmoeskerken M M C G，Smith J M. Chem. Eng. Res. Des，1989，67：193.
[159] Breucker C，et al. Proc. 6th Europ. Conf. Mixing，1988：399.
[160] Nienow A W，Lilly M D. Riotech. and Bioengng，1979，21：2341.
[161] Kuboi R，Nienow A W. Proc. 4th Europ. Conf. Mixing，1982，247.
[162] Nishikawa M et al. J. Chem. Eng. Japan，1984，17：541.
[163] Abrardi V et al. Proc. of 6th Europ. Conf. Mixing，1988，329.
[164] Machon V et al. Proc. 6th Europ. Conf. Mixing，1988，351.
[165] Strek F，Karcz J. Proc. 6th Europ. Conf. Mixing，1988，375.
[166] 侯治中 . 搅拌槽内气-液体系的分散、混合和传热研究：［硕士学位论文］. 杭州：浙江大学，1995.
[167] Chapman C M et al. Chem. Eng. Res. Des，1983，61：167.

[168] Chapman C M et al. Chem. Eng. Res. Des，1983，61：134.
[169] Chapman C M et al. Chem. Eng. Res. Des，1983，61：71.
[170] Nienow A W et al. Chem. Eng. Res. Des，1986，64：35.
[171] Greaves M，Loh V Y. IChemE. Symp. Ser，1984，No. 89：69.
[172] Cieszkowski J，Dylag M. Proc. 6th Europ. Conf. Mixing，1988，421.
[173] Kurpiers P et al. German Chem. Eng，1985，8：48.
[174] Kurpiers P et al. German Chem. Eng，1985，8：267.
[175] Kurpiers P et al. German Chem. Eng，1985，9：290.
[176] Capuder E，Koloini T. Chem. Eng. Res. Des，1984，62：255.
[177] Kralj F，Sincic D. Chem. Eng. Sci，1984，39：604.
[178] 桥本真．化学工学（日），1980，44（3～7）：435.
[179] 佐藤一省．ケミカル．エンジニヤリング，1979（3～7）：27.
[180] Oldshue J Y. Fluid Mixing Technology. New York：McGraw Hill Pub. Co.，1983.
[181] Oldshue J Y. Proceeding of The 5th World Congress of Chemical Engineering，San Diego. California，USA，July 14～18，1996，Vol. 1：640～646.
[182] Holland F A，Chapman F S. Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks. Reinhold Publ，1966.
[183] 大島荣次．乳化重合と悬浊重合，编入：井本立也等编，重合の反椂工学，京都：化学同人出版社，1968：144.
[184] 潘祖仁，翁志学，黄志明．悬浮聚合．北京：化学工业出版社，1997.
[185] Encyclopedia Polymer Science and Engineering，1989，17：295～376.
[186] Xie Tuyu，Yu Zaizhang，Cai Qizhen，Pan Zuren. Journal of Chemical Industry Engineering（China），1986，1（1）：36.
[187] 王凯，翁志学和黄志明等．聚氯乙烯，1987，（1～2）：19.
[188] 王凯，翁志学和黄志明等．聚氯乙烯，1987，（1～2）：22.
[189] 翁志学，王凯和黄志明等．聚氯乙烯，1987，（1～2）：15.
[190] 王敬申等．聚氯乙烯，1987，（1～2）：33.
[191] Terwiesch B. Hydrocarbon Processing，Nov，1976：117.
[192] 井上一夫，太田惠久等．化学工学（日），1991，55（6）：437.
[193] 神钢技术公司产品目录，1992.
[194] 井上智夫，西見睛行，松本信雄．住友重機技報，Dec，1996，44（132）：1～4.
[195] 浙大高分子化工教研组．聚氯乙烯，1978（2）：23.
[196] 翁志学，黄志明等．化工学报，1984（3）：267.
[197] 法国 Robin 公司产品目录，1992.
[198] 芦文卫．氯乙烯悬浮聚合釜的搅拌研究：[硕士学位论文]．杭州：浙江大学，1989.
[199] 中川充，武城昭夫等．化学工学，1973，37（6）：557.
[200] 富島义夫，野村康弘．化学装置，1988（12）：31.
[201] 王天柱．齐鲁石油化工，1992（2）：100.
[202] 平井等．化学装置，1990（12）：34.
[203] 川村佐良，冲倉元治．接着，1991，35（12）：24.
[204] 陈大雄．湖南化工，1991（4）：16.
[205] Ger. Offen. 1，946，474.
[206] Ger. Offen. 2，013，516.
[207] Brit. 1，298，636.
[208] Ger. Offen. 2，232，843.
[209] Ger. Offen. 2，322，884.
[210] Swiss. 620，231.
[211] 碓井章德．化工企业搅拌设备设计与应用技术研修会．会议资料之 8，日本海外技术者研修协会和日本化学工学会主办，杭州：1993 年 10 月.

[212] Albright L F，Bild C G. Chem. Eng. Sept. 15，1975，121.

[213] 桥本健治著，庄万发译 . 化工反应装置——选型、设计、实例 . 台湾：复汉出版社，1974.

[214] 原田诚 . ケミカル、エンジニヤリンゲ，1967（6）：26.

[215] Nomura M et al. App. Polym. Sci，1971，15：675.

[216] Hansen F K，Vgelstand J. In：Piirma ed，Emulsion Polymerization. New Yory：Academic Press，1982.

[217] 王凯 . 合成橡胶工业，1991，14（1）：5.

[218] 王凯，孙建中 . 工业聚合反应装置 . 北京：中国石化出版社，1997.

[219] 神钢泛技术公司产品目录，1993 年.

[220] 倉津正文，西見晴行，三島守，鴨田武徵 . 住友重機技報，1987，35（104）：74～78.

[221] 倉津正文，彌富隆一，西見晴行，三島守 . 住友重機技報，1990，38（114）：58～62.

[222] 李维炯，冯连芳，王凯 . 合成橡胶工业，1992，15（2）：120.

[223] 瓦西列佐夫等著. 姚兆生译 . 北京：化学工业出版社，1983.

[224] Gerrens H. Ger. Chem. Eng，1981（4）：1.

[225] Thiele，R. In：Reishert，K，H，Geiseler W ed，Polymer Reaction Engineering. New York，VCH Publishers，1989：399.

[226] 中川俊見. ケミカルエンジニヤリンゲ，1979（7）：9.

[227] Simon R H M and Chappelear D C. In：Polymer Reaction Engineering，New York：MacMillan Pub. Co. Inc.，1983，71.

[228] 日本专利，特开昭 59-20303.

[229] Khac Tien E，Flaschel E，Renken A. In：Polymer Reaction Engineering. New York，MacMillan Pub. Co. Inc.，1983，175.

[230] Fan L S. Gas-Liquid Fluiding Engineering. Boston：Butterworth-Heinemann，1991.

[231] Geldart D，ed，Gas Fluidization Technology. New York：John Wiely & Sons，1986.

[232] Kunii D，Levenspiel O. Fluidiuzation Engineering. 2nd. ed. Boston：Buerworth-Heinemann，1991.

[233] Cheremisinoff N P，ed，Encuclopedia O. Fiuid Mechnics，Vol. 4：Solid and Gas-Solid Flows，Houstos，Texas：Gulf. Pub，1986.

[234] ZJ 87 1 0196. 2.

[235] Geldart D. Powder Technology，1972，6：201，7；1978，11：285，also In：Galdart D，ed. Gas Fluidization Technology. Houston，Texas：John Wiely & Sons，1986.

[236] 孙光林，王樟茂，陈甘棠 . 浙江大学学报，1983（4）：97.

[237] Van Deemter J J. In：Grace J，ed. Fluidzation. New York：Plenun Press，1980：69.

[238] Davidson J F，Harrison D，ed，Fluidization. 2nd，New York：John Wiely & Sons，1985.

[239] Cheremisionff N P，ed. Hydrodynamics of Gas-Solids Fluidization，Houston，Texas：Culf Pub，1984.

[240] Cheremisionff N P，ed，Handbook of Fluid in Motion，Boston：Ann Arbor Science/Butterworth，1983.

[241] Yates J G. Fundamentals of Fluidized-Bed Chemical Processes. Boston：Butterworth-Heinemann，1983.

[242] Hetsorni G，ed，Handbook of Multiphase Systems，Washington D C：Hemisphere Pub. C.，1982.

[243] Davisdson J F，Keairns D L，ed，Fluidization，Cambridge：Cambridge Univ. Press，1978.

[244] Davidson J F，Harrison D. Fluiding Particles. Cambrdge：Cambridge Univ. Press，1962.

[245] Grace J R. AIChE Symp. Ser，1971，67：116，159，also In：Doraiswamy L K，ed，Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemical Reacting Systems. New Dehei：Wiely，1984.

[246] Staub F N，Canada G S. In：Davidson J F，Keairns D L，ed，Fluidization. Cambridge：Cambridge Univ. Press，1978.

[247] 阳永荣，气-固流态化的理论和实验研究：[博士论文]. 杭州：浙江大学，1989.

[248] Wilhelm J H，Kwauk M. Chem. Eng. Prog，1948，44：201.

[249] 许国军，王樟茂，陈甘棠 . 第六届全国流态会议论文集 . 武汉：1993，237.

[250] Smith J M. Chemical Engineering Kinetics. 3nd ed. New York：McGraw-Hill，1984.

[251] Carberry J J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York：McGraw-Hill，1076.

[252] Rowe P N，Parridge B A. Trans. Inst. Chem. Eng，1965，43：157.

[253] 鞭脊，森滋滕，堀尾正革量．東京：培風館，1984，36.

[254] Granfield R R. AIChE J，1963，9：536.

[255] Rowe P N，Parridge B A. Chem. Eng. Sci，1963，18：511.

[256] Murray T D. Tech. Report，No. 1，National Science Foundation Grant GP，1963：2226.

[257] Kato K，Wen C Y. Chem. Eng. Ser，1969，24 (D)：1351.

[258] Geldart D. Power Technol，1972，6：201.

[259] Mori S，Wen C Y. AIChE J，1975，21：109.

[260] Fryer C，Potter O E. AIChE J，1976，22：38.

[261] 秦霁光．化工学报，1980 (1)：83.

[262] Kobayashi H，Arai F，Chiba T. 化学工学，1965，29：858.

[263] Mori S，Wen C Y. AIChE J，1975，21：109.

[264] Davies R M，Taylor G. Proc Royal Soc London Ser，1950，375.

[265] Fryer C，Potter O E. Ind. Eng. Fund，1972，11：338.

[266] Parridge A，Rowe P N. Trans. Inst. Chem. Eng，1966，44：349.

[267] Babu S P，Shah B，Talwalker A. 最近的化学工学——流动层工学．東京：学会出版社会で ニ ろ—，1981，24；Geldart D. Powder Technol，1978，19：133.

[268] Geldart D. Powder Technol，1978，19：133.

[269] Abrahamsen A R，Geldart D. Powder Technol，1980，21：35.

[270] 掘尾正勒．粉体工学会志，1986，23 (2)：80.

[271] 蔡平，金涌．化工学报，1986，4：391.

[272] Yang W C. AIChE J，1984，30：1025.

[273] 李佑楚等．化工冶金，1980，4：20.

[274] 白丁荣．化学反应工程与工艺，1991，2：208.

[275] Stenart P S，Davidson J F. Powder Technol，1967，1：61.

[276] 王尊孝等．化学工程手册．第 20 篇．北京：化学工业出版社，1987：84.

[277] 化学工程手册．第二版．第 21 篇．北京：化学工业出版社，1998.

[278] Wen C Y，Yu Y H. Mechanics of Fluidization，Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 62 (62)：100～111.

[279] Wen C Y，Yu Y H. A. I. Ch. E. J，1966，12：610～612.

[280] Abrahmsen A R，Geldar D. Powder Technology，1980，26 (1)：35～55.

[281] Darton R C et al. Trans. Inst. Chem. Eng，1977，55，174.

[282] 陈大宝，赵连仲，杨贵林．化工学报，1983，No. 2.

[283] 沈阳化工研究院．研究报告，1979.

[284] 加藤邦夫等．化学工学论文集，1980，6 (5).

[285] 鞭脊，森滋滕，堀尾正鉢．流动层の反应工学．東京：培風館：1984，61：88.

[286] Dow D J. Chem. Eng. Progr，1951，47：637.

[287] Levenshpiel O，Walton J S. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser，1954，50 (A)：1.

[288] Wender L and Cooper G T. AIChE J，1958，4：15.

[289] 流动层特集，化学工学，1965，No 29：11.

[290] 秦霁光屠之龙，化工技术资料化工机械专业分册，1966，1：52.

[291] Wender L，Cooper G T. AIChE J，1958，4：15.

[292] Vreedenberg H R. Chem. Eng. Sci，1958，9：52；1960，11：2741.

[293] Genetti W E et al，AIChE Symp. Ser，1971，116：90.

[294] Einsein V G，Gelperin N I，Inter. Chem. Eng，1966，6：67.

[295] Borodulya V A，Ganzha G et al. In：Grace J，Matsen J M. ed，Fluidization. New York：Plenum Pres，1980：201.

[296] Rowe N et al. Trans. Inst. Chem. Engrs. London，1965，4：14.

[297] Kothari M S. Ph D. Thesis. Illino Institute of Technology，Chicago，1967.

[298] Gelperin N I et al. Fluidization Technique Fundamentals. Izd. Khimi A，1967.
[299] Kato K. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser，1970，66：105.
[300] Davidson J F，Harrison D. Fluidization，1971：444.
[301] Davies W L，Richardson J F. Bri. Chem. Eng，1967，12：1233.
[302] Kunii D，Levenspiel O. Fluidization. New York：Butterworth-Heinemann，1969.
[303] Chiba T，Kobayashi H. Chem. Eng. Sci，1970，27：965.
[304] Galderbank et al. In：Kearirns D L，ed，Fluidization Technology. Vol. 1：115，New York：McGraw，Hill，1976.
[305] Horio M，Wen C Y. AIChE Symp. Ser，1971，24：1351.
[306] Kao K D，Wen C Y，Chem. En. Sci，1971，24：131.
[307] Mori S，Wen C Y. In：Keairns D，ed，Fluidization Technology，Washington D C：Hemiphere，1979.
[308] Werther J. Ger. Chem. Eng，1978，1：234.
[309] Werther J. Intn. Chem. Eng，1980，20：529.
[310] Peters M H，Fan S，Sweeney T Chem. Eng. Sci，1982，37：553.
[311] 陈甘棠主编．化学反应工程．第二版．北京：化学工业出版社，1990.
[312] Grace J.，In：Geldart D，ed，Gas Fluidization Technology. New York：John Wiely & Sons，1986.
[313] Chang C C，Fan T，Rong S X. Can. J. Chem. Eng，1982，60，272：823.
[314] 严子纲等，化工冶金，1983（1）：11.
[315] 严子纲等，第三届全国流态化会议论文集，太原：1984，61～67.
[316] 戎顺熙，范良政．浙江大学学报，1986（4）：1.
[317] 姚建中等，第五届全国流态化会议论文集，北京：1990，18～121.
[318] Chen C Y. Johnstone H F. AIChE J，1955，1：349.
[319] ewis W K. Gilliland E R. Glass W，AIChE J，1959，5：419.
[320] May W G，Davidson J F，Pigord R Chem. Eng. Progrs，1966，4：335.
[321] Occutt J C，Davidson J F，Pigford R Chem. Eng. Prog. Symp. Ser，1962，58（38）：1.
[322] Partridge B A，Rowe P N. Trans. Instn. Chem. Engrs，1996，4：59.
[323] Mireur J P，Bischo K B. AIChE J，1967，13：89.
[324] Bywer R J. AIChE Symp. Ser，1976：74；1978：126.
[325] Darton R C. Trans. Instn. Chem. Engrs，1979，57：134.
[326] Fye C，Potte O E. AIChe J，1976，22：38.
[327] Fan L T，Fan L S，Miyanmi F J. P oc. Pochec Confeence，1977：1379.
[328] Fane A G，Wen C Y. In：Che emisinoff N P，ed，Handbook of Fluid in Motion Boston：Ann A bo science/Butte wo th，1983.
[329] Oan Swaaij W P M，Zuide weg F J. P oc. Int. Symp. On Fluidization，Societe Chimie Indust ielle，Toulouse，1973：475.
[330] Oan Swaaij W P M. ACS Symp. Se，1978，7：193.
[331] Wen CY. P oc. In：Litman H，ed，N. S. F. Wo kshop on Fluidization and Fluid-Paticle. Rensselae：Polytechnic Inst.，1979：317.
[332] Oan Deemte J J. Chem. Eng. Sci，1961，13：143.
[333] Yoshida K，Wen C Y. Chem. Eng. Sci，1970，25：1395.
[334] Bie J T W，Gajdos I J，Mc Ive A E R，Ncgove n J J. DOE Rep. EE-2499-11，1973.
[335] Miwa K，Mo i S，Kato T，Muchi I. Chem. Eng，1972，12：87.
[336] Behie L A，Rehoe P. AIChE J，1973，19：1070.
[337] Gace J R，Dalase H I. AIChE J，1978，24：363.
[338] Hovmand S，F eedman W，Davidson J F. T ans. Instn. Chem. Engs，1971，49：9.
[339] Lewis W K，AIChE. J，1959，5：419.
[340] 王樟茂．流化床的催化剂失活及操作设计. 浙江化工，1987，5：11.
[341] Zene F A，Weil N A. AIChE. J，1958，4：472.

［342］ Ho io M et al. Fluidization. New York：Plenum Pess，1980：509.
［343］ Pembetion S T，Daveidson J F. Fluidizatino Ⅳ. New York：Plenum P ess，1991.
［344］ Copoko B et al. Xu ц пPo ц，1968，7：545.
［345］ Wen C Y，Kishnan R，Kalyna amann. In：Gace J R，Matsen J M ed，Fluidization. New York：Plenum Press，1980.
［346］ Grace J R. In：Cheremisionff N P，ed，Handbook of Fluid in Motion. Boston：Ann Arbor. Science/Buteworh，1983.
［347］ Merry J M D，AIChE J，1975，21：507.
［348］ Davidson J F，Harrison R C. In：Lapidus L，Amundson N R ed，Chemical Reactor Theory，A Review，Cliffs Englewood，NJ：Prentice-Hill，1977.
［349］ 鞭肴，森滋滕，堀尾正鉢．流动层の反应工学，東京：培風館，1984，61：88.
［350］ 金涌等．流化床多管式分布器研究（二）．北京：清华大学，1981.
［351］ Qureshi A E，Creasy D E. Fluidized Bed Gas Distribution. Powder Technol，1979，22：113.
［352］ 陈甘棠．王樟茂编著．多相流反应工程．杭州：浙江大学出版社，1996.
［353］ Grace J R，Harrison D. Proceedings of Chem. Eng. VTG/VDI. Joint Meeting. Brighton，1968：93.
［354］ 桥本健治编著．化工反应装置．台南：复汉出版社，1984：165.
［355］ 陈甘棠主编．化学反应工程．北京：化学工业出版社，1981：270.
［356］ Shah Y T. Gas-Liquid-Solid Reactor Design. New York：McGraw-Hill Inc.，1979.
［357］ Larkins R P，White R P，Jefferey O W. AIChE J，1961，7：231.
［358］ Clements L D，Schmid P C. 69 th Annual AIChE Meeting. Chicago，Illiinois，1976.
［359］ Van Swaaij W P M，Charpentier J C，Villermaux J. Chem. Eng. Sci，1969，24：1083.
［360］ Specchia V，Baldi G. Chem. Eng. Sci，1977，32：515.
［361］ Otake T，Okata K. 化学工学，1953，17：176.
［362］ Michell R W. Trans. Instn. Chem. Eng，1972，50：334.
［363］ Midoux N，Favier M，Charpentier J C. J. Chem. Eng. Japan，1976，9（5）：350.
［364］ Sato Y，Hirose T，Takahashi F，Toda M. J. Chem. Eng. Japan，1973，6：147.
［365］ 恩田格三郎，竹内宽，小山恭章．化学工学，1967，31：126.
［366］ Purznik S S，Vogenlpohl A. Chem. Eng. Sci，1974，29：501.
［367］ Grine M，Marchot P，L' Homme G A. Chem. Eng. Sci，1980，35：51.
［368］ Hochamn J M，Effron，E. Ind. Eng. Chem. Fundamentals，1969，8：63.
［369］ Michell R W，Furzer I A. Chem. Eng. J，1972，4：53.
［370］ Charpentier J C. Chem. Eng. J，1976，11：161.
［371］ Gianetto A，Specchia V，Baldi G. AIChE J，1973，19：916.
［372］ Yoshikawa M，Iwai K，Goto S，Teshima H. J. Chem. Eng. Japan，1981，14：444.
［373］ Specchia V，Baldi G，Gianetto A. IEC Proc. Des. Dev，1978，17：362.
［374］ Jr Weekman V W，Myers J E. AIChE J，1965，11：13.
［375］ Specchia V，Baldi G. Chem. Eng. Commun，1979，3：483.
［376］ 松浦明德，日高与佐富，明塬高司，白井隆．化学工業論文集，1979，5：263.
［377］ Zweitering T N. Chem. Eng. Sci，1958，8：244.
［378］ Nienow A W. Chem. Eng. Sci，1968，23：1453；Chem. Eng. J，1975，9：153.
［379］ Conti R，Sicardi S，Specchia V. Chem. Eng. J，1981，22：247.
［380］ Weidmann J A，Steriff A，Weinspach P M. Ger. Chem. Eng，1980，3：303；1981，4：125.
［381］ Roy N K，Guha D K，Rao M. N. Chem. Eng. Sci，1964，19：215.
［382］ Kürten H，Zehher P. Ger. Chem. Eng，1979，2：220.
［383］ Kojima H，Asano K. Int. Chem. Eng，1981，21：473.
［384］ Kato Y，Nishiwaki A，Fukuda T，Tanaka S. J. Chem. Eng. Japan，1972，5：112.
［385］ Chaudhair R V，Ramachandran P A. AIChE J，1980，26（2）：177.
［386］ Boon-Long S，Lagurie C，Couderc J P. Chem. Eng. Sci，1978，33：813.
［387］ Levins D M，Glastonbury J R. Chem. Eng. Sci，1972，27：537.

[388] Sano Y，Adachi T. J. Chem. Eng. Japan，1974，7：255.

[389] 齊藤太郎，小林猛. 化学工学，1965，29：327.

[390] 张俊平，金涌，汪展文. 化工学报，1989，(6)：645.

[391] Richardson J F and Zaki W N. Trans. Inst. Chem. Eng，1954，32：35 .

[392] Song G H，Bavarian F，Fan L-S，Buttke R D and Peck L B. Proc. of AIChE Annual Meeting，New York，Nov. 15～20，1987.

[393] Nguyen-Tien K.，A. N. Patwari，A. Schumpe and W. -D. Deckwer，AIChE J.，1985，31：194.

[394] Chang S. K.，Y. Kang and S. D. Kim，J. Chem. Eng. Japan，1986，19：524.

[395] Fukuma M.，M. Sato，K. Muroyama and A. Yasunishi，J. Chem. Eng. Japan，1988，21：231.

[396] 姚国欣. 渣油深度转化技术工业应用的现状、进展和前景. 石化技术与应用，2012，30 (1)：1-12.

[397] 陶宗乾. 固定床与沸腾床渣油加氢工艺比较研究. 抚顺烃加工，1995，21 (1)：1-12.

[398] Stewart N C，Park K，Van Driesen R P. Catalyst withdrawal process：US3523888. 1970.

[399] Johnson A R，Wollr R H. Hydrogenation 0f residuum：US3725247. 1973.

[400] Clift R，Grace J R，Weber M E. Bubbles，Drops，and Particles. 1978，New York：Academic Press.

[401] Fan L S，Tsuchiya，K. Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions. 1990，Butterworth-Heinemann，Boston.

[402] Krishna R，Baten J M V. Simulating the motion of gas bubbles in a liquid. Nature. 1999，398 (6724)：208.

[403] Mendelson H D. The prediction of bubble terminal velocities from wave theory. AIChE Journal. 1967，13 (2)：250-253.

[404] Davies R M，Taylor G. The mechanics of large bubbles rising through extended liquids and through liquids in tubes. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1950，200 (1062)：375-390.

[405] Collins R. The effect of a containing cylindrical boundary on the velocity of a large gas bubble in a liquid. Journal of Fluid Mechanics. 1967，28 (01)：97-112.

[406] Krishna R. A scale-up strategy for a commercial scale bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis. Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP. 2000，55 (4)：359-393.

[407] Richardson J F，Zaki W N. Sedimentation and fluidisation. Part 1. Transactions of the Institution of Chemical Engineers. 1954，32：35-53.

[408] Krishna R，Ellenberger J. Gas holdup in bubble column reactors operating in the churn turbulent flow regime. AIChE Journal. 1996，42 (9)：2627-2634.

[409] Letzel M H，Schouten J C，van den Bleek C M，Krishna R. Effect of gas density on large-bubble holdup in bubble column reactors. AIChE Journal. 1998，44 (10)：2333-2336.

[410] Bernemann K. Zur Fluiddynamik und zum Vermischungsverhalten der flüssigen Phase in Blasensäulen mit längsangeströmten Rohrbundeln. 1989，PhD Thesis，University Dortmund.

[411] Joshi J B. Axial mixing in multiphase contactors-a unified correlation. Transactions of the Institution of Chemical Engineers. 1980，58：155-165.

[412] Kawase Y，Moo-Young M. Turbulence intensity in bubble columns. The Chemical Engineering Journal. 1989，40 (1)：55-58.

[413] Nottenkämper R，Steiff A，Weinspach P M. Experimental investigation of hydrodynamics of bubble columns. Ger Chem Eng. 1983，6：147-155.

[414] Ohki Y，Inoue H. Longitudinal mixing of the liquid phase in bubble columns. Chemical Engineering Science. 1970，25 (1)：1-16.

[415] Riquarts H P. Strömungsprofile，Impulsaustausch und Durchmischung der flüssigen Phase in Bläsensaulen. Chem Ing Techn. 1981，53：60-61.

[416] Ueyama K，Miyauchi T. Properties of recirculating turbulent two phase flow in gas bubble columns. AIChE Journal. 1979，25 (2)：258-266.

[417] Ulbrecht J J，Kawase Y，Auyeung K F. More on mixing of viscous liquids in bubble columns. Chemical Engineering

Communications. 1985，35（1）：175-191.

［418］ Zehner P. Impuls-，Stoff-und Wärmetransport in Blasensäulen. Teil 1：Strömungsmodell der Blasensäule und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten. Verfahrenstechnik. 1982，16：347-351.

［419］ Krishna R.，Urseanu M I，van Baten J M，Ellenberger J. Influence of scale on the hydrodynamics of bubble columns operating in the churn-turbulent regime：experiments vs. Eulerian simulations. Chemical Engineering Science. 1999，54（21）：4903-4911.

［420］ Krishna R，van Baten J M，Urseanu M I. Three-phase Eulerian simulations of bubble column reactors operating in the churn-turbulent regime：a scale up strategy. Chemical Engineering Science. 2000，55（16）：3275-3286.

［421］ Baird M H I，Rice R G. Axial dispersion in large unbaffled columns. The Chemical Engineering Journal. 1975，9（2）：171-174.

［422］ Deckwer W D，Burckhart R，Zoll G. Mixing and mass transfer in tall bubble columns. Chemical Engineering Science. 1974，29（11）：2177-2188.

［423］ Towell G D，Ackerman，G H. Axial mixing of liquids and gas in large bubble reactor. Proc of 2nd International Symposium Chem React Eng. 1972，Amsterdam，The Netherlands，B3. 1 -B3. 13.

［424］ Wendt R，Steiff A，Weinspach，P M. Liquid phase dispersion in bubble columns. Ger Chem Eng. 1984，7：267-273.

［425］ Cova D R. Ind Eng Chem Proc Des. Dev5（1966）：20.

［426］ Gandhi B，Prakash A，Bergougnou M A. Hydrodynamic behavior of slurry bubble column at high solids concentrations，Powder Technology，1999，103：80-94.

［427］ Kato Y，Nishiwaki A，Fukuda T，Tanaka S. J Chem Eng Jpn. 1972，5：112-118.

［428］ Smith D N，Ruether J A. Dispersed solid dynamics in a slurry bubble column，Chem Eng Sci. 40（1985）：741-754.

［429］ Smith D N，Ruether J A，Shah Y T，Badgujar M N. Modified sedimentation-dispersion model for solids in a three-phase slurry column，AIChE J. 32（1986）：426-436.

［430］ Deckwer W D，Serpemen Y. Modeling the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase. Ind Eng Chem Process Des. Dev. 1982，21：231-241.

［431］ Ruiz R. S，Alonso F，Ancheyta J. Minimum fluidization velocity and bed expansion characteristics of hydrotreating catalysts in ebullated-bed systems. Energy & Fuels，2004，18：1149-1155.

［432］ Costa N，De Lucas A，Garcia P. Fluid dynamics of gas-liquid-so1id fluidized beds. Ind Eng Chem Process Des. Dev. 1986，25：84.

［433］ Song G H，Bavarian F，Fan L S，Buttke R D，Peck L B. Hydrodynamics of three-phase fluidized bed containing cylindrical hydrotreating catalysts. Can J Chem Eng. 1989，67，265-275.

［434］ Zhang J P，Epstein N，Grace J R，Zhu J. Minimum liquid fluidization velocity of gas-liquid fluidized beds. Chem Eng Res Des. 1995，73：347-353.

［435］ Begovich J M，Watson J S. Hydrodynamic characteristics of three-phase fluidized beds. In Fluidization；Davidson，J F，Kearins，D L，Eds；Cambridge University Press：Cambridge，1978：190-195.

［436］ Grandjean B P A，Carreau P J，Nikov I，Paris J. Viscosity effects in cocurrent three-phase fluidization. AIChE J. 1990，36：1613-1616.

［437］ 程振民，黄子宾，杨涛，刘建锟，葛海龙，蒋立敬，方向晨. Modeling on scale-up of an ebullated- bed reactor for the hydroprocessing of vacuum residuum，Catalysis Today，2014：220-222，228-236.

［438］ Krishna R，van Baten J M，Urseanu M I. Three-phase Eulerian simulations of bubble column reactors operating in the churn-turbulent flow regime：a scale up strategy. Chem Eng Sci，2000，55，3275-3286.

［439］ Froment G F，Bischoff K B，Wilde J D. Chemial Reactor Analysis and Design（3rd Ed.）. John Wiley & Sons：Hoboken，2011.

［440］ Marafi A，Stanislaus A，Furimsky E. Kinetics and modeling of petroleum residues hydroprocessing. Catal. Rev-Sci Eng，2010，52：204-324.

［441］ Angeles M J，Leyva C，Ancheyta J，Ramírez S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. Catal Today，2014，220-222：274-294.

［442］ Martínez J，Sánchez J L，Ancheyta J，Ruiz R S. A review of process aspects and modeling of ebullated bed reactors for hydrocracking of heavy oils. Catal Rev-Sci Eng，2010，52：60-105.

［443］ Jarullah A T，Mujtaba I M，Wood A S. Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor. Fuel，2011，90：2165-2181.

［444］ 谢洪勇. 粉体力学与工程. 北京：化学工业出版社，2004.

［445］ 黄松元. 散体力学. 北京：机械工业出版社.

［446］ Jean C. Ginestra，Roy Jackson. Pinning of a Bed of Particles in a Vertical Channel by a Cross Flow of Gas. Ind. Eng. Chem. Foundam. 1985，24：121-128.

［447］ 王保平，庞桂赐，金涌. 径向移动床反应器内贴壁现象的研究. 石油学报（石油加工），1993，9（3）：78-87.

［448］ F J Doyle，III and R Jackson. The phenomenon of pinning in an annular moving bed reactor with crossflow of gas. Chemical Engineering Science，1986，41（6）：1485-1495.

［449］ H Takahashi，T Takeuchi，Solid flow in a vertical moving bed with cross flow of gas-Flow Patern and Stress Distribution，Kagaku Kogaku Ronbunshu，1989，15（3）：1011-1021.

［450］ 宋续祺，汪展文，金涌，龚美珊. 移动床径向反应器中流体力学行为的研究. 化工学报，1992，43（3）：268-274.

［451］ H Takahashi，O Ohno，Takao Takeuchi. Analysis of Gas Flow in Solid-Gas Cross Flow Moving Bed by the Finite Element Method. Kagaku Kogaku Ronbunshu，1990，16（1）：116-122.

［452］ P J Flint，J M Burgess. A fundamental study of raceway size in two dimensions. Metall. Trans. B，1992，23：267-283.

［453］ S Rajneesh，G S Gupta. Importance of frictional forces on the formation of cavity in a packed bed under cross flow of gas. Powder Technology，2003，134：72-85.

［454］ 赵志海，刘耀芳. UOP连续重整技术的演化. 石油化工动态，2000，8（2）：35-40.

［455］ 陈允华，朱学栋，吴勇强，董艳河，朱子彬. 移动床空腔现象及空腔尺寸. 化工学报，2006，57（4）：731-737.

［456］ Shun-ichi Mizukami，Minolun Wakabayashi，Hiroyuki Murata. The interaction between the pressure loss of gas and the flow of a medium in a moving granular bed filter［J］. Particulate Science and Technology，1987，5（2）：131-142.

［457］ 陈敏恒，从德兹，方图南，齐鸣斋. 化工原理. 北京，化学工业出版社，1996.

［458］ J F MacDonald，J Bridgwater. Void Formation in Stationary and Moving Beds. Chemicla Engineering Science，1997，52（5）：677-691.

［459］ 王奎升. 工程流体与粉体力学基础. 北京：中国计量出版社，2002.

［460］ 钱伯章（摘）. 连续催化重整新催化剂. 石油与天然气化工，2005，34（6）：491.

附录　常用单位换算

附表 1　长度单位换算

米 m	英寸 in	英尺 ft	码 yd	米 m	英寸 in	英尺 ft	码 yd
1	39.37	3.2808	1.0936	0.3048	12	1	0.3333
0.0254	1	0.0833	0.0278	0.9144	36	3	1

注：1Å＝10^{-10}m。

附表 2　面积单位换算

米^2 m^2	英寸^2 in^2	英尺^2 ft^2	码^2 yd^2	米^2 m^2	英寸^2 in^2	英尺^2 ft^2	码^2 yd^2
1	1550	10.764	1.196	0.0929	144	1	0.1111
6.4516×10^{-4}	1	6.944×10^{-4}	7.716×10^{-4}	0.8361	1296	9	1

附表 3　体积单位换算

米^3 m^3	分米^3 或升^3 dm^3，L^3	英寸^3 in^3	英尺^3 ft^3	英加仑 UKgal	美加仑 USgal
1	10^3	61024	35.315	220	264.2
10^{-3}	1	61.02	0.0353	0.22	0.2642
1.64×10^{-5}	0.0164	1	5.787×10^{-4}	3.605×10^{-3}	4.329×10^{-3}
0.0283	28.317	1728	1	6.2288	7.4805
0.0045	4.546	277.4	0.1605	1	1.201
3.785×10^{-3}	3.785	231	0.1337	0.8327	1

注：1 桶（美）（石油）＝9702in^3＝158.987L＝34.972gal＝42gal（美）。

附表 4　质量单位换算

千克 kg	磅 lb	英吨（长吨） ton	美吨（短吨） USton	千克 kg	磅 lb	英吨（长吨） ton	美吨（短吨） USton
1	2.2046	9.842×10^{-4}	1.1023×10^{-3}	1016.1	2240	1	1.12
0.4536	1	4.464×10^{-4}	5×10^{-4}	907.185	2000	0.892857	1

附表 5　密度单位换算

千克/米^3 kg/m^3	磅/英寸^3 lb/in^3	磅/英尺^3 lb/ft^3	磅/英加仑 lb/UK gal	磅/美加仑 lb/US gal	千克/米^3 kg/m^3	磅/英寸^3 lb/in^3	磅/英尺^3 lb/ft^3	磅/英加仑 lb/UK gal	磅/美加仑 lb/US gal
1	3.613×10^{-5}	6.243×10^{-2}	1.002×10^{-2}	8.345×10^{-3}	99.78	3.605×10^{-3}	6.229	1	0.8327
2.768×10^4	1	1728	277.42	231	119.8	4.329×10^{-3}	7.481	1.201	1
16.02	5.787×10^{-4}	1	0.1605	0.1337					

附表 6　相对密度、波美度和 API 度对照

$$波美度（^\circ Bé）=145-\frac{145}{相对密度}（比水重时）$$

$$波美度（^\circ Bé）=\frac{140}{相对密度}-130（比水轻时）$$

$$API 度（^\circ API）=\frac{141.5}{相对密度}-131.5$$

相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API
0.600	103.33	104.33	0.630	92.22	93.10	0.660	82.12	82.89	0.690	72.90	73.57
0.605	101.40	102.38	0.635	90.47	91.33	0.665	80.53	81.28	0.695	71.44	72.10
0.610	99.51	100.47	0.640	88.75	89.59	0.670	78.96	79.69	0.700	70.00	70.64
0.615	97.64	98.58	0.645	87.05	87.88	0.675	77.41	78.13	0.705	68.58	69.21
0.620	95.81	96.73	0.650	85.38	86.19	0.680	75.88	76.59	0.710	67.18	67.80
0.625	94.00	94.90	0.655	83.74	84.53	0.685	74.38	75.07	0.715	65.80	66.40

续表

相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API	相对密度 60°/60°	°Bé	°API
0.720	64.44	65.03	0.795	46.10	46.49	0.870	30.92	31.14	0.945	18.15	18.24
0.725	63.10	63.67	0.800	45.00	45.38	0.875	30.00	30.21	0.950	17.37	17.45
0.730	61.78	62.34	0.805	43.91	44.28	0.880	29.09	29.30	0.955	16.60	16.67
0.735	60.48	61.02	0.810	42.84	43.19	0.885	28.19	28.39	0.960	15.83	15.90
0.740	59.19	59.72	0.815	41.78	42.12	0.890	27.30	27.49	0.965	15.08	15.13
0.745	57.92	58.43	0.820	40.73	41.06	0.895	26.42	26.60	0.970	14.33	14.38
0.750	56.67	57.17	0.825	39.70	40.02	0.900	25.56	25.72	0.975	13.59	13.63
0.755	55.43	55.92	0.830	38.67	38.98	0.905	24.70	24.85	0.980	12.86	12.89
0.760	54.21	54.68	0.835	37.66	37.96	0.910	23.85	23.99	0.985	12.13	12.15
0.765	53.01	53.47	0.840	36.67	36.95	0.915	23.01	23.14	0.990	11.41	11.43
0.770	51.82	52.27	0.845	35.68	35.96	0.920	22.17	22.30	0.995	10.70	10.71
0.775	50.65	51.08	0.850	34.71	34.97	0.925	21.35	21.47	1.000	10.00	10.00
0.780	49.49	49.91	0.855	33.74	34.00	0.930	20.54	20.65			
0.785	48.34	48.75	0.860	32.79	33.03	0.935	19.73	19.84			
0.790	47.22	47.61	0.865	31.85	32.08	0.940	18.94	19.03			

相对密度 60°/60°	°Bé	相对密度 60°/60°	°Bé	相对密度 60°/60°	°Bé	相对密度 60°/60°	°Bé	相对密度 60°/60°	°Bé
1.010	1.44	1.210	25.17	1.410	42.16	1.610	54.94	1.810	64.89
1.020	2.84	1.220	26.15	1.420	42.89	1.620	55.49	1.820	65.33
1.030	4.22	1.230	27.11	1.430	43.60	1.630	56.04	1.830	65.77
1.040	5.58	1.240	28.06	1.440	44.31	1.640	56.59	1.840	66.20
1.050	6.91	1.250	29.00	1.450	45.00	1.650	57.12	1.850	66.62
1.060	8.21	1.260	29.92	1.460	45.68	1.660	57.65	1.860	67.04
1.070	9.49	1.270	30.83	1.470	46.36	1.670	58.17	1.870	67.46
1.080	10.74	1.280	31.72	1.480	47.03	1.680	58.69	1.880	67.87
1.090	11.97	1.290	32.60	1.490	47.68	1.690	59.20	1.890	68.28
1.100	13.18	1.300	33.46	1.500	48.33	1.700	59.71	1.900	68.68
1.110	14.37	1.310	34.31	1.510	48.97	1.710	60.20	1.910	69.08
1.120	15.54	1.320	35.15	1.520	49.61	1.720	60.70	1.920	69.48
1.130	16.68	1.330	35.98	1.530	50.23	1.730	61.18	1.930	69.87
1.140	17.81	1.340	36.79	1.540	50.84	1.740	61.67	1.940	70.26
1.150	18.91	1.350	37.59	1.550	51.45	1.750	62.14	1.950	70.64
1.160	20.00	1.360	38.38	1.560	52.05	1.760	62.61	1.960	71.02
1.170	21.07	1.370	39.16	1.570	52.64	1.770	63.08	1.970	71.40
1.180	22.12	1.380	39.93	1.580	53.23	1.780	63.54	1.980	71.77
1.190	23.15	1.390	40.68	1.590	53.81	1.790	63.99	1.990	72.14
1.200	24.17	1.400	41.43	1.600	54.38	1.800	64.44	2.000	72.50

附表 7　速度单位换算

米/秒 m/s	千米/时 km/h	英尺/秒 ft/s	英尺/分 fpm ft/min	英里(哩)/时 mph mile/h
1	3.600	3.281	1.969×10^{2}	2.237
0.2778	1	9.113×10^{-1}	54.68	0.6214
0.3048	1.097	1	60.00	0.6818
5.080×10^{-3}	1.829×10^{-2}	1.667×10^{-2}	1	1.136×10^{-2}
0.4470	1.609	1.467	88.00	1

附表 8　体积流量单位换算

米³/时 m^3/h	米³/分 m^3/min	米³/秒 m^3/s	英尺³/时 ft^3/h	英尺³/秒 ft^3/s	英加仑/分 gpm Imp・gal/min	美加仑/分 gpm U. S. gal/min
1	1.667×10^{-2}	2.778×10^{-4}	35.31	9.81×10^{-3}	3.667	4.403
60	1	1.667×10^{-2}	2.119×10^{3}	0.5886	2.1998×10^{2}	2.642×10^{2}
3.6×10^{3}	60	1	1.271×10^{5}	35.31	1.32×10^{4}	1.585×10^{4}
2.832×10^{-2}	4.72×10^{-4}	7.866×10^{-6}	1	2.778×10^{-4}	0.1038	0.1247
1.019×10^{2}	1.699	2.832×10^{-2}	3.6×10^{3}	1	3.737×10^{2}	4.488×10^{2}
0.2728	4.546×10^{-3}	7.577×10^{-5}	9.632	2.676×10^{-3}	1	1.201
0.2271	3.785×10^{-3}	6.309×10^{-5}	8.021	2.228×10^{-3}	0.8327	1

附表 9　质量流量单位换算

千克/秒 kg/s	千克/时 kg/h	磅/秒 lb/s	磅/时 lb/h	吨/日 t/d	吨/年（8000 小时） t/a
1	3.6×10^{3}	2.205	7.937×10^{3}	86.4	2.88×10^{4}
2.778×10^{-4}	1	6.124×10^{-4}	2.205	2.4×10^{-2}	8
0.4536	1.633×10^{3}	1	3.6×10^{3}	39.19	1.306×10^{4}
1.26×10^{-4}	0.4536	2.778×10^{-4}	1	1.089×10^{-2}	3.629
1.157×10^{-2}	41.67	0.02552	91.86	1	3.333×10^{2}
3.472×10^{-5}	0.125	7.656×10^{-5}	0.2756	3×10^{-3}	1

附表 10　力单位换算

牛　顿 N	千克力 kgf	达　因 dyn	磅 lb	磅　达 pdl
1	0.102	10^{5}	0.2248	7.233
9.807	1	9.807×10^{5}	2.2046	70.93
10^{-5}	1.02×10^{-6}	1	2.248×10^{-6}	7.233×10^{-5}
4.448	0.4536	4.448×10^{5}	1	32.174
0.1383	1.41×10^{-2}	1.383×10^{4}	3.108×10^{-2}	1

附表 11　压力单位换算

牛顿/米² N/m^2 或帕斯卡 Pa	巴 bar	千克力/厘米² kgf/cm^2 或工程大气压 at	磅/英寸² psi lb/in^2	大气压 atm (标准大气压)	毫米汞柱 (0℃) mmHg	英寸汞柱 (0℃) inHg	毫米水柱 (15℃) mmH_2O	英寸水柱 (15℃) inH_2O
1	10^{-5}	1.02×10^{-5}	1.45×10^{-4}	9.869×10^{-6}	7.501×10^{-3}	2.953×10^{-4}	0.1021	4.018×10^{3}
10^{5}	1	1.020	14.5	0.9869	750.1	29.53	1.021×10^{4}	401.8
9.807×10^{4}	0.9807	1	14.22	0.9678	735.6	28.96	1.001×10^{4}	394.1
6.895×10^{3}	6.895×10^{-2}	7.031×10^{-2}	1	6.805×10^{-2}	51.71	2.036	7.037×10^{2}	27.7
1.013×10^{5}	1.013	1.033	14.7	1	760	29.92	1.034×10^{4}	407.2
1.333×10^{2}	1.333×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.934×10^{-2}	1.316×10^{-3}	1	3.937×10^{-2}	13.61	0.5357
3.386×10^{3}	3.386×10^{-2}	3.453×10^{-2}	0.4912	3.342×10^{-2}	25.4	1	3.456×10^{2}	13.61
9.798	9.798×10^{-5}	9.991×10^{-5}	1.421×10^{-3}	9.67×10^{-5}	7.349×10^{-2}	2.893×10^{-3}	1	3.937×10^{-1}
2.489×10^{2}	2.489×10^{-3}	2.538×10^{-3}	3.609×10^{-2}	2.456×10^{-3}	1.867	7.349×10^{-2}	25.4	1

注：1. 标准大气压即物理大气压。

2. at 为以工程大气压表示的绝对压力。

附表 12　表面张力单位换算

达因/厘米 dyn/cm	克力/厘米 gf/cm	千克力/米 kgf/m	磅/英尺 lb/ft	达因/厘米 dyn/cm	克力/厘米 gf/cm	千克力/米 kgf/m	磅/英尺 lb/ft
1	1.02×10^{-3}	1.02×10^{-4}	6.854×10^{-5}	9807	10	1	0.672
980.7	1	0.1	6.72×10^{-2}	14592	14.88	1.488	1

附表 13　（动力）黏度单位换算

帕·秒，Pa·s 或牛顿·秒/米^2 N·s/m^2	千克力·秒/米^2 kgf·s/m^2	泊，P或 克/(厘米·秒) g/(cm·s)	厘　泊 cP	磅·秒/英尺^2 lb·s/ft^2
9.81	1	98.1	9.81×10^3	0.205
1	0.102	10	10^3	20.9×10^{-3}
0.1	1.02×10^{-2}	1	10^2	20.9×10^{-4}
10^{-3}	1.02×10^{-4}	10^{-2}	1	2.09×10^{-5}
47.88	4.88	478.8	4.788×10^4	1

注：1N·s/m^2＝1kg/(m·s)；1dyn·s/cm^2＝1P（泊）。

附表 14　运动黏度单位换算

米^2/秒 m^2/s	厘米^2/秒，cm^2/s 或沲，St	米^2/时 m^2/h	英尺^2/秒 ft^2/s	英尺^2/时 ft^2/h
10^{-4}	1	0.36	1.076×10^{-3}	3.875
1	10^4	3.6×10^3	10.76	3.875×10^4
2.778×10^{-4}	2.778	1	2.99×10^{-3}	10.76
9.29×10^{-2}	929	3.346×10^2	1	3.6×10^2
2.58×10^{-5}	0.258	9.29×10^{-2}	2.78×10^{-4}	1

注：沲是斯托克斯（Stokes）的习惯叫法，1 沲（St）＝10^2 厘沲（cSt）。

附表 15　功、能和热量单位换算

焦　耳 J	千克力·米 kgf·m	米制马力·时 PS·h	英制马力·时 HP·h	千瓦·时 kW·h	千　卡 kcal	英热单位 Btu	英尺·磅 ft·lb
1	0.102	3.777×10^{-7}	3.725×10^{-7}	2.778×10^{-7}	2.389×10^{-4}	9.478×10^{-4}	0.7376
9.807	1	3.704×10^{-6}	3.653×10^{-6}	2.724×10^{-6}	2.342×10^{-3}	9.295×10^{-3}	7.233
2.648×10^6	2.7×10^5	1	0.9863	0.7355	632.5	2510	1.953×10^6
2.685×10^6	2.738×10^5	1.014	1	0.7457	641.2	2544.4	1.98×10^6
3.6×10^6	3.671×10^5	1.36	1.341	1	859.8	3412	2.655×10^6
4187	426.9	1.581×10^{-3}	1.559×10^{-3}	1.163×10^{-3}	1	3.968	3.087×10^3
1055	107.6	3.985×10^{-4}	3.93×10^{-4}	2.93×10^{-4}	0.252	1	778.2
1.356	0.1383	5.121×10^{-7}	5.05×10^{-7}	3.768×10^{-7}	3.24×10^{-4}	1.285×10^{-3}	1

注：1 焦耳(J)＝1 牛顿·米(N·m)＝1 瓦·秒(W·s)＝10^7 尔格(erg)；1 尔格(erg)＝1 达因·厘米(dyn·cm)＝10^{-7}焦耳。

附表 16　功率单位换算

瓦 W	千瓦 kW	米制马力 PS	英制马力 HP	千克力·米/秒 kgf·m/s	千卡/秒 kcal/s	英热单位/秒 Btu/s	英尺·磅/秒 ft·lb/s
1	10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.341×10^{-3}	0.102	2.39×10^{-4}	9.478×10^{-4}	0.7376
10^3	1	1.36	1.341	102	0.239	0.9478	737.6
735.5	0.7355	1	0.9863	75	0.1757	0.6972	542.5
745.7	0.7457	1.014	1	76.04	0.1781	0.7068	550
9.807	9.807×10^{-3}	1.333×10^{-2}	1.315×10^{-2}	1	2.342×10^{-3}	9.295×10^{-3}	7.233
4187	4.187	5.692	5.614	426.9	1	3.968	3087
1055	1.055	1.434	1.415	107.6	0.252	1	778.2
1.356	1.356×10^{-3}	1.843×10^{-3}	1.82×10^{-3}	0.1383	3.24×10^{-4}	1.285×10^{-3}	1

注：1 瓦(W)＝1 焦耳/秒(J/s)＝1 牛顿·米/秒(N·m/s)；1 尔格/秒(erg/s)＝10^{-7} 瓦(W)；1 英尺·磅达/秒(ft·pdl/s)＝0.04214 牛顿·米/秒(N·m/s)。

附表 17　比热容单位换算

焦耳/(千克·K) J/(kg·K)	焦耳/(克·℃) J/(g·℃)	千卡/(千克·℃) kcal/(kg·℃)	英热单位/(磅·℉) But/(lb·℉)	摄氏热单位/(磅·℃) Chu/(lb·℃)	千克·米/(千克·℃) kg·m/(kg·℃)
1	10^{-3}	2.389×10^{-4}	2.389×10^{-4}	2.389×10^{-4}	1.02×10^{-1}
10^3	1	0.2389	0.2389	0.2389	1.02×10^2
4.187×10^3	4.187	1	1	1	4.269×10^2
9.807	9.807×10^{-3}	2.342×10^{-3}	2.342×10^{-3}	2.342×10^{-3}	1

附表 18　温度单位换算

开尔文,K	摄氏度,℃	华氏度,℉	兰金度,°R
℃+273.15	℃	$\frac{9}{5}$℃+32	$\frac{9}{5}$℃+491.67
$\frac{5}{9}$(℉+459.67)	$\frac{5}{9}$(℉−32)	℉	℉+459.67
$\frac{5}{9}$°R	$\frac{5}{9}$(°R−491.67)	°R−459.67	°R
K	K−273.15	$\frac{9}{5}$K−459.67	$\frac{9}{5}$K

附表 19　热导率单位换算

千卡/(米·时·℃) kcal/(m·h·℃)	卡/(厘米·秒·℃) cal/(cm·s·℃)	瓦/(米·K) W/(m·K)	焦耳/(厘米·秒·℃) J/(cm·s·℃)	英热单位/(英尺·时·℉) Btu/(ft·h·℉)
1	2.78×10^{-3}	1.16	1.16×10^{-2}	0.672
360	1	418.7	4.187	242
0.8598	2.39×10^{-3}	1	10^{-2}	0.578
85.98	0.239	100	1	57.8
1.49	4.13×10^{-3}	1.73	1.73×10^{-2}	1

附表 20　传热系数单位换算

焦耳/(米²·秒·K) J/(m²·s·K) 或瓦/米²·K[W/(m²·K)]	千卡/(米²·时·℃) kcal/(m²·h·℃)	卡/(厘米²·秒·℃) cal/(cm²·s·℃)	英热单位/(英尺²·时·℉) Btu/(ft²·h·℉)
1	0.8598	2.388×10^{-5}	0.1761
1.162	1	2.778×10^{-5}	0.2048
4.187×10^4	3.6×10^4	1	7373
5.678	4.882	1.356×10^{-4}	1

附表 21　扩散系数单位换算

厘米²/秒 cm²/s	米²/时 m²/h	英尺²/时 ft²/h	英寸²/秒 in²/s	厘米²/秒 cm²/s	米²/时 m²/h	英尺²/时 ft²/h	英寸²/秒 in²/s
1	0.36	3.875	0.155	0.2581	0.0929	1	0.04
2.778	1	10.76	0.4306	6.452	2.323	25	1

附表 22　我国生活饮用水卫生标准（GB 5749—2006）

项　　目		标　准
感官性状和一般化学指标	色	色度不超过15°，并不得呈现其它异色
	浑浊度	不超过3°，特殊情况不超过5°
	臭和味	不得有异臭、异味
	肉眼可见物	不得含有
	pH值	6.5～8.5
	总硬度(以碳酸钙计)	450mg/L
	铁	0.3mg/L
	锰	0.1mg/L
	铜	1.0mg/L
	锌	1.0mg/L
	挥发酚类(以苯酚计)	0.002mg/L
	阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L
	硫酸盐	250mg/L
	氯化物	250mg/L
	溶解性总固体	1000mg/L
毒理学指标	氟化物	1.0mg/L
	氰化物	0.05mg/L
	砷	0.05mg/L
	硒	0.01mg/L
	汞	0.001mg/L
	镉	0.01mg/L
	铬(六价)	0.05mg/L
	铅	0.05mg/L
	银	0.05mg/L
	硝酸盐(以氮计)	20mg/L
	氯仿①	60μg/L
	四氯化碳①	3μg/L
	苯并[a]芘①	0.01μg/L
	滴滴涕①	1μg/L
	六六六①	5μg/L
细菌学指标	细菌总数	100个/mL
	总大肠菌群	3个/L
	游离余氯	在与水接触30min后应不低于0.3mg/L。集中式给水除出厂水应符合上述要求外，管网末梢水不应低于0.05mg/L
放射性指标	总α放射性	0.1Bq/L
	总β放射性	1Bq/L

① 试行标准。

附表 23　我国电子级水的技术指标（GB 11446-1—1997）　　单位：μg/L

指标	级别				
	EW-Ⅰ	EW-Ⅱ	EW-Ⅲ	EW-Ⅳ	EW-Ⅴ
电阻率(25℃)/MΩ·cm	18 90%时间 最小17	15 90%时间 最小12	10 90%时间 最小8	≥2	≥0.5
大于1μm微粒数(最大值)/(个/mL)	1	5	10	100	500
大于0.5μm微粒数(最大值)/(个/mL)	100	300	500	1000	2000

续表

指标	级别				
	EW-Ⅰ	EW-Ⅱ	EW-Ⅲ	EW-Ⅳ	EW-Ⅴ
细菌个数(最大值)/(个/mL)	1	5	10	50	100
总有机碳含量(最大值)	50	100	200	1000	5000
二氧化硅总含量(最大值)	2	20	50	100	1000
氯含量(最大值)	0.5	2	10	100	1000
铜含量(最大值)	0.2	2	5	50	500
钾含量(最大值)	0.5	5	10	100	500
钠含量(最大值)	0.5	6	10	200	1000
锌含量(最大值)	0.2	2	10	100	500
铝含量(最大值)	0.5	5	10	100	500
铁含量(最大值)	0.5	5	10	100	500
钙含量(最大值)	0.5	5	10	100	500

附表 24　我国电子工业部高纯水水质试行标准　　单位：μg/L

序号	水质项目	一级高纯水指标	二级高纯水指标	序号	水质项目	一级高纯水指标	二级高纯水指标
1	电阻率(25℃)/MΩ·cm	≥15	≥10	8	钠(Na)	<0.5	<2
2	电导率/(μS/cm)	0.05	0.1	9	铁(Fe)	<1	<2
3	pH 值	6.8～7.2	6.6～7.4	10	铜(Cu)	<0.5	<1
4	细菌总数/(个/mL)	<3	<9	11	钙(Ca)	<1	<3
5	微粒(直径>0.5μm)/(粒/mL)	<150	<300	12	镁(Mg)	<0.2	<1
6	二氧化硅	<10	<20	13	锌(Zn)	<0.5	<1
7	有机物(以 COD 计)	<0.3	<0.5	14	锰(Mn)	<0.2	<0.5

注：1. 一级高纯水适用于大规模集成电路、微波器件以及有相同要求的半导体器件产品。

2. 二级高纯水适用于一般电路、分立器件以及有相同要求的半导体器件产品。

3. 本表按 1980 年电子工业部标准摘录。

附表 25　我国污水综合排放标准（GB 8978—2002）

(1)第一类污染物最高允许排放浓度　　单位：mg/L

污染物	最高允许排放浓度	污染物	最高允许排放浓度	污染物	最高允许排放浓度
总汞	0.05①	总铬	1.5	总铅	1.0
烷基汞	不得检出	六价铬	0.5	总镍	1.0
总镉	0.1	总砷	0.5	苯并[a]芘②	0.00003

① 烧碱行业（新建、扩建、改建企业）采用 0.005mg/L。

② 为试行标准，二级、三级标准区暂不考核。

(2)第二类污染物最高允许排放浓度　　单位：mg/L

项目	标准分级				三级标准	项目	标准分级				三级标准
	一级标准		二级标准				一级标准		二级标准		
	规　模						规　模				
	新扩改	现有	新扩改	现有			新扩改	现有	新扩改	现有	
pH 值	6～9	6～9	6～9	6～9①	6～9	挥发酚	0.5	1.0	0.5	1.0	2.0
色度(稀释倍数)	50	80	80	100	—	氰化物	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
悬浮物	70	100	200	250②	400	硫化物	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
生化需氧量(BOD_5)	30	60	60	80	300③	氨氮	15	25	25	40	—
化学需氧量(COD_{Cr})	100	150	150	200	500③	氟化物	10	15	10	15	20
石油类	10	15	10	20	30		—	—	20④	30④	—
动、植物油	20	30	20	40	100	磷酸盐(以 P 计)⑤	0.5	1.0	1.0	2.0	—
甲醛	1.0	2.0	2.0	3.0	—	铜	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0
苯胺类	1.0	2.0	2.0	3.0	5.0	锌	2.0	2.0	4.0	5.0	5.0
硝基苯类	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0	锰	2.0	5.0	2.0⑥	5.0⑥	5.0
阴离子合成洗涤剂(LAS)	5.0	10	10	15	20						

① 现有火电厂和黏胶纤维工业，二级标准 pH 值放宽到 9.5。

② 磷肥工业悬浮物放宽至 300mg/L。

③ 对排入带有二级污水处理厂的城镇下水道的造纸、皮革、食品、洗毛、酿造、发酵、生物制药、肉类加工、纤维板等工业废水，BOD_5 可放宽至 600mg/L，COD_{Cr}可放宽至 1000mg/L。具体限度还可以与市政部门协商。

④ 为低氟地区（系指水体含氟量小于 0.5mg/L）允许排放浓度。

⑤ 为排入蓄水性河流和封闭性水域的控制指标。

⑥ 合成脂肪酸工业新扩改为 5mg/L，现有企业为 7.5mg/L。

附表 26　浊度单位的对照表

JTU	FTU	NTU	JTU	FTU	NTU
3333	4000	4000	10	9.8	9.8
1000	1200	1200	5	4.6	5
500	612	612	1	0.94	1
100	120	120	0.5	0.49	0.5
50	56	56	0.1	0.14	0.1

注：1. JTU——Jackson turbidity unit。

2. FTU——Formazjn turbidity unit。

3. NTU——Nepnlometric turbidity unit。

附表 27　透水率单位的换算

单　位	厘米^3/(厘米^2·日)[cm^3/(cm^2·d)]	厘米^3/(厘米^2·时)[cm^3/(cm^2·h)]	厘米^3/(厘米^2·秒)[cm^3/(cm^2·s)]	升/(米^2·日)[L/(m^2·d)]	升/(米^2·时)[L/(m^2·h)]	米^3/(米^2·日)[m^3/(m^2·d)]	加仑(美)/(英尺^2·日)[gal/(ft^2·d)]	加仑(英)/(英尺^2·日)[gal/(ft^2·d)]
$1\frac{厘米^3}{厘米^2·日}\left(\frac{cm^3}{cm^2·d}\right)$	1	0.0417	1.157×10^{-5}	10	0.417	0.01	0.245	0.204
$1\frac{厘米^3}{厘米^2·时}\left(\frac{cm^3}{cm^2·h}\right)$	24	1	0.278×10^{-3}	240	10	0.24	5.88	4.90
$1\frac{厘米^3}{厘米^2·秒}\left(\frac{cm^3}{cm^2·s}\right)$	86400	3600	1	864×10^3	36000	864	21168	17634
$1\frac{升}{米^2·日}\left(\frac{L}{m^2·d}\right)$	0.1	4.16×10^{-3}	1.157×10^{-6}	1	0.416	0.001	0.0245	0.0204

续表

单位	厘米³/(厘米²·日)[$cm^3/(cm^2 \cdot d)$]	厘米³/(厘米²·时)[$cm^3/(cm^2 \cdot h)$]	厘米³/(厘米²·秒)[$cm^3/(cm^2 \cdot s)$]	升/(米²·日)[$L/(m^2 \cdot d)$]	升/(米²·时)[$L/(m^2 \cdot h)$]	米³/(米²·日)[$m^3/(m^2 \cdot d)$]	加仑(美)/(英尺²·日)[$gal/(ft^2 \cdot d)$]	加仑(英)/(英尺²·日)[$gal/(ft^2 \cdot d)$]
$1\ \frac{升}{米^2 \cdot 时}\left(\frac{L}{m^2 \cdot h}\right)$	2.4	0.1	0.278×10^{-4}	24	1	0.024	0.588	0.490
$1\ \frac{米^3}{米^2 \cdot 日}\left(\frac{m^3}{m^2 \cdot d}\right)$	100	4.17	1.157×10^{-3}	1000	41.7	1	24.5	20.41
$1\ \frac{加仑}{英尺^2 \cdot 日}(美)\left(\frac{gal}{ft^2 \cdot d}\right)$	4.08	0.17	0.472×10^{-4}	40.8	1.7	0.0408	1	0.833
$1\ \frac{加仑}{英尺^2 \cdot 日}(英)\left(\frac{gal}{ft^2 \cdot d}\right)$	4.9	0.204	0.567×10^{-4}	49	2.04	0.049	1.20	1

附表 28　气体渗透系数的单位换算

单位	$\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}$	$\frac{cm^3 \cdot mile}{m^2 \cdot 24h \cdot atm}$	$\frac{cm^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot 24h \cdot atm}$	$\frac{cm^3 \cdot mm}{m^2 \cdot 24h \cdot atm}$	$\frac{cm^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot h \cdot atm}$	$\frac{in^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot 24h \cdot atm}$
$\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}$	1.00	3.87×10^{-14}	6.00×10^{-13}	1.52×10^{-12}	9.26×10^{-15}	9.83×10^{-12}
$\frac{cm^3 \cdot mile}{m^2 \cdot 24h \cdot atm}$	2.58×10^{13}	1.00	15.5	39.4	0.24	2.54×10^{2}
$\frac{cm^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot 24h \cdot atm}$	1.67×10^{12}	6.45×10^{-2}	1.00	2.54	1.58×10^{-2}	16.4
$\frac{cm^3 \cdot mm}{m^2 \cdot 24h \cdot atm}$	6.57×10^{11}	2.54×10^{-2}	0.394	1.00	6.10×10^{-3}	6.46
$\frac{cm^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot h \cdot atm}$	1.08×10^{14}	4.16	64.6	1.64×10^{-2}	1.0	1.06×10^{3}
$\frac{in^3 \cdot mile}{100in^2 \cdot 24h \cdot atm}$	1.02×10^{11}	3.94×10^{-3}	6.1×10^{-2}	1.55×10^{-1}	9.46×10^{-4}	1.0